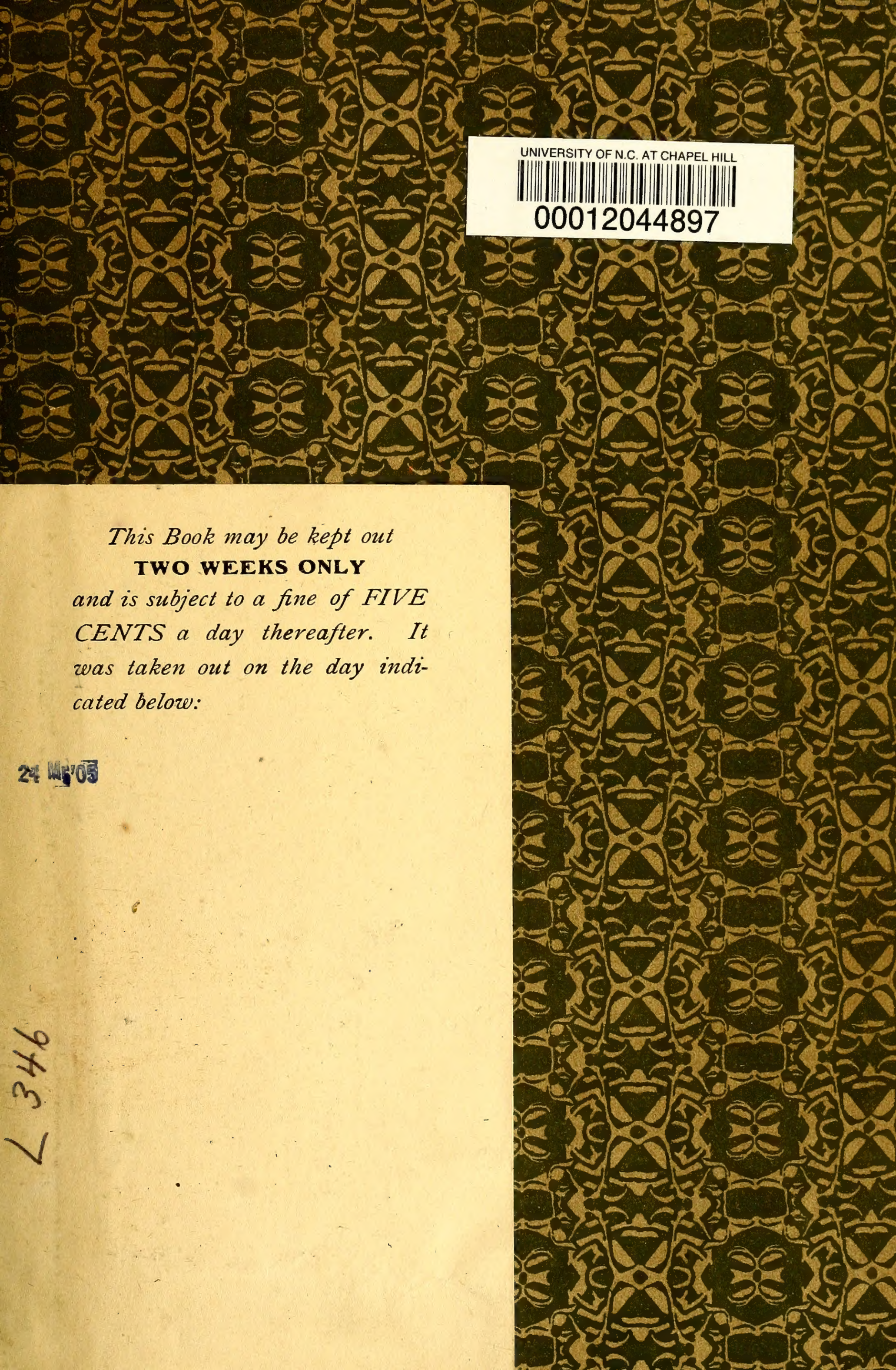








ARBEITSMETHODEN

FÜR

ORGANISCH-CHEMISCHE LABORATORIEN.

DRITTE AUFLAGE.


1791.
LV
E
M

ARBEITSMETHODEN

FÜR

ORGANISCH-CHEMISCHE LABORATORIEN

EIN HANDBUCH

FÜR CHEMIKER, MEDIZINER UND PHARMAZEUTEN

VON

PROF. DR. LASSAR-COHN

KÖNIGSBERG I. PR.

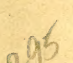
DRITTE, VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT 131 ABBILDUNGEN IM TEXT.

HAMBURG UND LEIPZIG

VERLAG VON LEOPOLD VOSS

1903.



Erste Auflage 1890.
Zweite Auflage 1893.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Vorwort zur ersten Auflage.

Während es nicht schwer ist, für präparatives Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie die nötige Anleitung und die geeignetsten Vorschriften, infolge der meist einfachen Operationen, selbst in kleineren Handbüchern zu finden, sieht man im Gegensatz dazu in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie die praktische Seite des Arbeitens recht stiefmütterlich behandelt; ja der Unbefangene mufs aus vielen von ihnen den Eindruck gewinnen, als ob der praktischen Ausführung der in den kompliziertesten Gleichungen angegebenen Umsetzungen meistens gar keine Schwierigkeiten entgegenstehen, die Ausbeuten an den nach der Gleichung zu erwartenden Körpern den sich theoretisch berechnenden gleichkommen.

Es kann in der Theorie kaum etwas Einfacheres geben, als die Darstellung von Estern — Säure und Alkohol geben unter Wasseraustritt einen Ester —, wer aber in der Praxis einen solchen darzustellen versucht, eine so einfache Umsetzung im Laboratorium ausführen will, findet sehr bald, dafs nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen es zu erreichen ist, dafs die Umsetzung zwischen diesen Körpern möglichst quantitativ in der von ihm gewünschten Weise verlaufe.

Dafs die organische Chemie die Aufgabe hat, ebensogut möglichst quantitativ zu arbeiten, wie die anorganische, ist eine allseitig anerkannte Forderung, und dafs es in vielen Fällen zu erreichen ist, beweisen die häufig fast quantitative Ausbeute liefernden Verfahren, nach welchen im grofsen organische Körper dargestellt werden.

Kann eine Reaktion in mehreren Richtungen zugleich verlaufen, z. B. gleichzeitig isomere Körper liefern, wie bei Verbindungen, deren Konstitution auf ringförmig gebundene Atomgruppen und Atome zurückgeführt wird, so ist natürlich die Summe dieser Isomeren als Ausbeute zu betrachten. Aber wie häufig kommt es vor, dafs Substanzen, von denen statt der theoretischen Menge nur wenige Prozente erhalten werden, ohne dafs bekannt geworden ist, wo vielleicht 90 % des Ausgangsmaterials geblieben sind, als das eigentliche Ergebnis der betreffenden Reaktion angesehen werden.

Es wird auch sehr oft gegen den Grundsatz verstofsen, die Körper womöglich in molekular berechneten Mengen aufeinander wirken zu lassen, um Nebenreaktionen möglichst auszuschliefsen. Wie alle Regeln hat aber auch diese ihre Ausnahmen, namentlich, wenn man sie in dem engen Sinne auffassen will, die molekularen Verhältnisse nicht über 1 : 1 bis etwa 1 : 4 berücksichtigen zu wollen. Wie sehr eine andere Auffassung eines Vorganges auf die schliefsliche Ausbeute an der gesuchten Verbindung von Einflufs sein kann, möge folgendes Beispiel beweisen.

HOFMANN[1] hatte konstatiert, dafs bei Einwirkung eines Überschusses von weingeistigem Ammoniak auf Äthylenchlorid, salzsaures Äthylendiamin allerdings nur in einer Ausbeute von etwa 5 % neben komplizierter zusammengesetzten Basen erhalten wird, wenn die Einwirkung bei einer Temperatur von 100—120° vor sich geht.

KRAUT[2] fand bei Wiederaufnahme der Versuche ebenfalls, dafs bei Einwirkung von $2^1/_2$—3 Mol. Ammoniak auf Äthylenchlorid sich nur untergeordnete Mengen von Äthylendiaminsalz bilden, während die Menge des gleichzeitig gebildeten Salmiaks bis 73 % stieg. Nun kann nach ihm die Umsetzung nach folgenden drei Gleichungen zwischen den Ausgangsmaterialien verlaufen:

$$C_2H_4Cl_2 + 2NH_3 = C_2H_4(NH_3.Cl)_2$$
$$2C_2H_4Cl_2 + 4NH_3 = C_4H_8(NH_2.Cl)_2 + 2NH_4Cl$$
$$3C_2H_4Cl_2 + 6NH_3 = C_6H_{12}(NH.Cl)_2 + 4NH_4Cl.$$

Da nun die Darstellung des salzsauren Äthylendiamins ohne Auftreten von Salmiak verläuft, die des Diäthylendiamin- und Triäthylendiaminsalzes aber die Bildung von 54,04 oder 72,05 % vom Äthylenchlorid an Salmiak bedingt, ist offenbar unter den angegebenen Umständen das anfänglich gebildete Äthylendiamin wenigstens grofsenteils weiter verändert worden.

Aufserdem hatte KRAUT noch beobachtet, dafs das aus Äthylenchlorid und 3 Mol. Ammoniak bei Gegenwart von Weingeist erzeugte Produkt nach dem Erkalten freie Äthylenbasen enthält, indem der Prozefs teilweise nach der Gleichung

$$C_2H_4Cl_2 + 4NH_3 = C_2H_4(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

verläuft. Der so gebildete Salmiak bleibt aber nur soweit erhalten, wie die Gegenwart des Weingeistes sein Auskrystallisieren bewirkt, im anderen Falle, also bei Anwendung von wässerigem Ammoniak, tritt bei Abdampfen seine Salzsäure wieder an die im Vergleich zum Ammoniak weniger flüchtige Äthylenbase. Es giebt also eine erste Periode der Reaktion von Ammoniak auf Äthylenchlorid, in welcher freies Äthylendiamin und freies Ammoniak nebeneinander vorhanden sind. Indem sie gleichzeitig auf noch unverändertes Äthylenchlorid wirken, wird einerseits Äthylendiamin, andererseits Diäthylendiamin erzeugt. Je gröfser die Anzahl der Ammoniakmoleküle während der ganzen Reaktion ist, um so vorwiegender wird Äthylendiamin erhalten werden, umsomehr wird die Bildung der komplizierteren Basen zurücktreten.

KRAUT verwendete deshalb auf 1 Mol. Äthylenchlorid etwa 18 Mol. wässeriges Ammoniak von 33 % Ammoniakgehalt, welche Mischung er fünf Stunden im Einschlufsrohr auf 115—120° erhitzte, und erhielt so 127,6 % vom Gewicht des Äthylenchlorids an salzsaurem Äthylendiamin gleich 95 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

In neuerer Zeit sind einige spezielle Werke erschienen, welche eine Zusammenstellung aller der Methoden bringen, nach denen bestimmte Körperklassen gewonnen werden können. Aber auch sie begnügen sich grofsenteils mit der Angabe der Umsetzungsgleichungen. Bei den zahlreichen Litteraturangaben, die sie enthalten, ist es allerdings für denjenigen, dem eine gröfsere

---

[1] *B.* 4. 667. — [2] *Ann.* 212. 251.

Bibliothek zur Verfügung steht, nicht schwer, sich an Ort und Stelle darüber zu informieren, wie in dem betreffenden Falle zu verfahren ist. Im vorliegenden Werke sollen dagegen im speziellen Teile ohne Rücksicht auf die zur Verwendung kommenden Substanzen einmal diejenigen Verfahren im Zusammenhang dargelegt werden, nach denen man die Reaktionen allgemeiner Art, wie das Sublimieren, Nitrieren, Reduzieren, Sulfonieren an Körpern irgend welcher Art ausführen kann.

Es wird — teilweise an Beispielen, die für den Zweck nicht zu entbehren sind — gezeigt werden, wie der eine oder der andere die Schwierigkeiten eines Spezialfalles überwunden hat. Natürlich ist es nicht möglich, alle angewandten Verfahren wiederzugeben, eine gewisse Auswahl ist aus leicht verständlichen Gründen nötig, und sind im folgenden die Methoden der deutschen und ausländischen Litteratur, soweit mir dieselbe zugänglich und verständlich war, zusammengestellt.

Unerschöpflich, wie das Gebiet der Chemie selbst, ist auch die Art und Weise, nach welcher man arbeiten kann, und es ist durchaus unmöglich, das Thema ganz erschöpfend zu behandeln, bringt ja jeder Tag neue Verfahren. Doch soll für diejenigen, die nicht Gelegenheit gehabt haben oder haben, ausführlichere Litteraturstudien zu machen, zusammengestellt werden, was sich zur Zeit etwa in ihr an zerstreut und regellos aufgespeicherten Schätzen der Erfahrung für praktische Ausführung von Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie findet. Mancher, der z. B. mit Zinn und Salzsäure und ähnlichem alle seine Reduktionen durchzuführen sucht, wird vielleicht im folgenden öfters eine für seine Zwecke geeignetere Methode finden, oder auf sie durch ein in einem ähnlichen Falle angewendetes Verfahren hingeleitet werden. Wirkt das Buch anregend und trägt dazu bei, den Fachgenossen das Arbeiten zu erleichtern, so ist der Zweck desselben erreicht.

Königsberg i./Pr., im Mai 1890.

Der Verfasser.

Vorwort zur dritten Auflage.

Als ich vor fast 20 Jahren den Entschlufs fafste, die Arbeitsmethoden zu schreiben, bedurfte es jahrelanger Überlegung zur Auffindung des Weges, auf dem sich das Material in übersichtliche Form bringen liefs. Die vorliegende dritte Auflage hat wiederum bedeutende Abänderungen gegenüber der zweiten zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfahren. Weiter haben zahlreiche inzwischen erschienene Arbeiten und das ausgiebige Heranziehen der Patentlitteratur den Umfang des Buches sehr vergröfsert. Hinsichtlich der Arbeitsmethoden ist die Patentlitteratur von ganz besonderem Werte für die wissenschaftlichen Laboratorien, weil zahlreiche in diesen in einem Einzelfalle versuchte Verfahren zu allgemeiner Brauchbarkeit erst in der Technik haben ausgearbeitet werden können. Ich hoffe, aus den vielen Einzelangaben allmählich manches Gemeinschaftliche herauszuschälen, wozu sich Anfänge bereits stellenweise im Buche finden.

Mit Hilfe der Inhaltsverzeichnisse jedes einzelnen Abschnittes ist das Auffinden von geeigneten Arbeitsmethoden gegen früher sehr erleichtert, zum Teil vielleicht erst ermöglicht. Man kann nunmehr bei der beabsichtigten Verarbeitung eines Materials, abgesehen von den allgemeinen Angaben, im betreffenden Inhaltsverzeichnis meist eine oder mehrere ähnliche Verbindungen heraussuchen, und die auf diese letzteren angewandten Methoden sinngemäfs verwerten.

Für Ratschläge zur Verbesserung des Buches und Zusendung von Sonderabdrücken mit neuen oder verbesserten Arbeitsmethoden werde ich stets dankbar sein.

Von der ersten Auflage ist eine französische, von der zweiten eine englische Übersetzung erschienen.

Königsberg i./Pr., im April 1903.

Der Verfasser.

Inhaltsübersicht.

Allgemeiner Teil.

Spezieller Teil.

Titelabkürzungen der Zeitschriften.

A. Pth.	=	Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie.
Am. Ch.	=	American Chem. Journal.
Ann.	=	Annalen d. Chemie.
Ann. Ch. Ph.	=	Annales de Chimie et de Physique.
Ar.	=	Archiv der Pharmacie.
B.	=	Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch.
B. Par.	=	Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.
C.	=	Chemisches Centralblatt.
Ch. N.	=	Chemical News.
Ch. Z.	=	Chemiker-Zeitung.
Cr.	=	Comptes rendus de l'Académ. des sciences.
D. R.-P.	=	Deutsches Reichs-Patent.
J. B.	=	Jahresberichte ü. d. Fortschr. d. Chem.
J. Ch.	=	Journal of the Chemical Society.
J. pr. Ch.	=	Journal f. prakt. Chem.
M. Ch.	=	Monatshefte f. Chem.
P. Ar.	=	Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie.
Z.	=	Zeitschr. f. physiolog. Chemie.
Z. A.	=	Zeitschr. f. analyt. Chem.
Z. B.	=	Zeitschr. f. Biologie.
Z. Ch.	=	Zeitschr. f. Chemie.
Z. P.	=	Zeitschr. f. physik. Chem.

Die Titel der aufserdem benutzten Zeitschriften sind in den Citaten ausführlicher und leicht erkennbar angeführt.

Allgemeiner Teil.

Ausschütteln.

Das Ausschütteln bezweckt Substanzen, welche in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert sind, aus dieser in eine zweite mit der ersten nicht mischbare Flüssigkeit durch Durchschütteln überzuführen.

Der Scheidetrichter und sein Ersatz.

Als Apparat für Ausschüttelungen und Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten dient in den meisten Fällen der mit einem Ablafshahn versehene Scheidetrichter.

Schiff[1] empfiehlt nun, anstatt seiner Cylinder mit Hahn und Stopfen von 400 mm Länge und 60 resp. 30 mm Durchmesser zu nehmen, in denen man eine grofse Anzahl chemischer Operationen neben dem Ausschütteln ausführen, auch das Verhältnis zwischen der zu extrahierenden Flüssigkeit und dem Extraktionsmittel genau beurteilen kann. Letzteres erreicht Verfasser dadurch, dafs er sowohl die auszuschüttelnde Lösung, wie auch die zum Ausschütteln dienende Flüssigkeit in einen graduierten gewöhnlichen Cylinder giebt, und sie erst hernach in den Scheidetrichter giefst. Er umgeht hierdurch die Notwendigkeit eines besonderen Apparats.

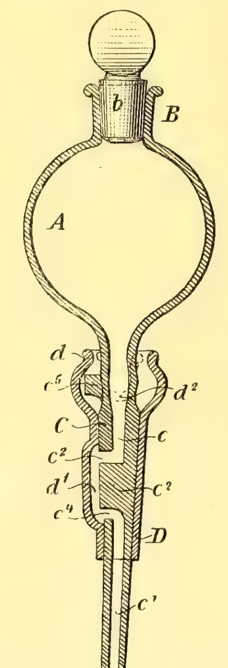


Fig. 1. Scheidetrichter nach Kahlbaum.

In Fällen, in denen es wünschenswert ist, keinen Hahn am Scheidetrichter zu haben, wird man sich des Kahlbaumschen[2] Tropftrichters bedienen können. Bei ihm ist an Stelle des Hahnes auf das Ablaufrohr *C*, welches bei c^2 zu einem massiven Stab ausgebildet ist, ein Gehäuse *D* aufgeschliffen. Der massive Teil des Ablaufrohres hat zwei rechtwinklig gebogene Kanäle c^3 und c^4. Das aufgeschliffene Gehäuse *D* hat oben eine becherförmige Erweiterung *d* und in

[1] *Ann.* 261. 255. — [2] *B.* 32. 509.

seinem konischen Teil eine Längsrinne d^1. Wenn die Rinne d^1 mit den Kanälen c^3 und c^4 in Verbindung steht, so entleert sich der Trichter. Ist dagegen die Verbindung von d^1 mit c^3 und c^4 unterbrochen, so ist der Trichter verschlossen. Um das Abfallen des Gehäuses D vom Ablaufrohr zu verhindern, befindet sich unter dem Gehäuse ein kurzes Stück Gummischlauch. Der Becher d dient einesteils als Handhabe beim Drehen des Gehäuses D, anderenteils soll er ein Lösungsmittel aufnehmen für den Fall, daſs sich das Gehäuse an der Schliffstelle festgesetzt hat.

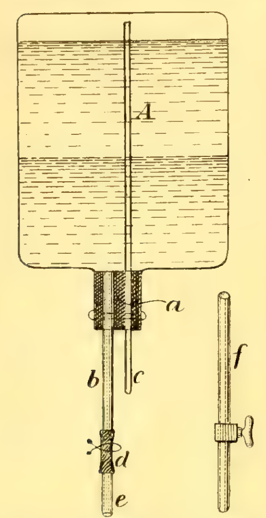


Fig. 2. Ersatz für Scheidetrichter.

Eine ganz brauchbare Ersatzvorrichtung für Scheidetrichter beschreibt HOLDE[1], welche man sich aus den im Laboratorium stets vorhandenen Gerätschaften in kurzer Zeit zusammensetzen kann.

Der Apparat zeichnet sich also durch einen geringen Anschaffungspreis aus. Weiter bietet er die Möglichkeit, Scheidevorrichtungen in beliebiger Gröſse herzustellen, ohne daſs erst, wie beim gewöhnlichen Scheidetrichter, einmalige oder wiederholte Überführung der zu trennenden Flüssigkeiten in ein zweites Gefäſs erforderlich wird. Auſserdem kann man beliebig erwärmen, ja sogar kochen, ohne ein Springen, wie beim Einfüllen von heiſsen Flüssigkeiten in den Scheidetrichter, befürchten zu müssen. Auch ist das Abspringen des Stopfens beim Schütteln infolge Drucks der Dämpfe der Flüssigkeiten, welches bei Scheidetrichtern manchmal vorkommt, vermieden, da die Luft durch c austreten kann.

Durch den Kork a eines beliebigen Gefäſses A (Flasche, Kochkolben etc.) führt man das mit der Mündung des Korkes abzuschneidende Ablaſsrohr b und das bis zum Boden des Gefäſses reichende Luftzuführungsrohr c. Das Rohr b ist zur bequemen Abfüllung der zu trennenden Flüssigkeiten mit dem Quetschhahn d und dem Rohre e verbunden. Bei Substanzen, welche Kautschuk angreifen, ist statt des Rohres b mit Quetschhahnvorrichtung ein Glashahnrohr f einzufügen. Das Rohr c ist oben, d. h. in der Nähe des Gefäſsbodens, eng ausgezogen. Wenn nötig, wird der Stopfen durch Bindfaden sicher am Halse der Flasche befestigt. Das so vorbereitete Gefäſs wird nun zwecks Durchmischung der Flüssigkeiten bei verschlossenem Quetschhahn d mit dem Halse nach unten geschüttelt. Hat man einen Kochkolben als Gefäſs benutzt, so kann man die Flüssigkeiten natürlich vorher auch stark anwärmen, falls man nicht mit Äther etc. ausschütteln will. Dann wird das Gefäſs in der abgebildeten auch für das Schütteln selbst gültigen Stellung behufs allmählicher Trennung der beiden Flüssigkeiten auf einen Dreifuſs oder Stativring gesetzt und der Ruhe überlassen. Nach erfolgter Trennung der Schichten läſst man die Flüssigkeiten nacheinander ab.

[1] *Z. A.* 34. 54.

Schüttelmaschinen.

Für das Durchschütteln der Flüssigkeiten hat man auch für Laboratorien geeignete Schüttelmaschinen mit Wasserantrieb, oder, wenn es sich um gröfsere Mengen handelt, mit Heifsluftmotorantrieb construiert. Selbstverständlich wird das in ihnen durchgeschüttelte nachträglich in Scheidetrichter gebracht. Wir geben hier zwei solche Vorrichtungen in der Abbildung wieder, wie sie z. B. von Kähler und Martini, Berlin, geliefert werden. Die Betriebskraft des ersten liefert die Wasserleitung. Durch *B* wird das Leitungswasser in die Rabesche Turbine *A* geleitet, welche den Antrieb des eigentlichen Schüttelapparats besorgt. Die Flasche *C* wird in ihrem Lager durch einen Lederriemen festgehalten.

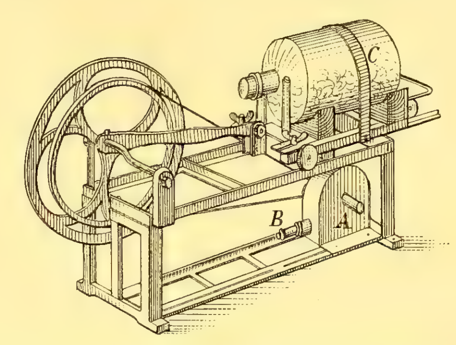


Fig. 3. Schüttelmaschine mit Turbinenantrieb.

Fig. 4. Schüttelmaschine mit Heifsluftmotorantrieb.

Sauer[1] hat dann einen Apparat konstruiert, der gestattet, gröfsere

[1] *B.* 28. 559.

Quantitäten Flüssigkeiten zu schütteln. Die kleine, weitverbreitete RABEsche Turbine kann dazu nicht als Kraftquelle dienen, weil ihre Kraft nur zum Schütteln von etwa 500 ccm Flüssigkeit ausreicht.

Er wählt als Kraftquelle die bisher in Laboratorien zu wenig bekannten Heifsluftmotoren nach HENRICI, die als Heifsluftmaschinen absolut gefahrlos sind; geheizt werden sie mit Gas-, Petroleum- oder Spiritusbrennern. Der Heifsluftmotor Gröfse 2 ist, wie viele Versuche ergeben haben, im stande, eine Flasche bis zu 6 l Flüssigkeit kräftig zu schütteln, daneben 6—10 WITTsche Centrifugalrührer, von denen wir zwei mit abgebildet sehen, in rasche, rotierende Bewegung zu versetzen, ferner eine Centrifuge, Mühle etc. zu treiben.

Die Anordnung geht aus der Abbildung hervor: Mit dem einen Rade des Motors steht in direkter Verbindung das Schüttelwerk, d. h. ein Wagen, der auf Schienen läuft, in den die Flaschen beliebiger Gröfse eingespannt werden. Die Wirkung ist selbst bei einer Quantität von 6 l eine ausserordentlich kräftige. Will man eine Anzahl Flaschen geringeren Inhalts schütteln, so werden diese in einen in verschiedene Teile abgefächerten Kasten von Holz gelegt. Der letztere wird fest eingespannt. Von dem zweiten Rade des Motors aus führt eine Triebschnur zu dem Spindelhalter, von dem aus die verschiedenen Rührwerke etc. getrieben werden. In dem Tische ist ein grofser verbleiter Kasten enthalten, der das Kühlwasser für den Motor enthält.

Die zum Ausschütteln dienenden Agentien und die Behandlung der auszuschüttelnden Flüssigkeiten und Massen.

Man bedient sich in fast allen Fällen folgender Flüssigkeiten zum Ausschütteln: **Äther, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Petroläther, Phenol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Toluol.** Auch gewöhnlicher **Alkohol** kann sehr verwendbar sein.

Von der verschiedenen Löslichkeit des betreffenden Körpers in der auszuschüttelnden Flüssigkeit, welche fast stets eine wässerige Lösung ist, und in dem Extraktionsmaterial hängt es ab, wieviel mal das Ausschütteln zu wiederholen ist. So extrahierte HERB[1] die angesäuerte Lösung einer Tetrahydroterephtalsäure dreifsigmal mit Äther. Im allgemeinen wird man gut thun, sich durch Verdunsten einer Probe des zuletzt Ausgeschüttelten auf dem Uhrglase zu überzeugen, ob noch lohnende Mengen aufgenommen werden.

Der vielverwendete Äther löst sich übrigens selbst in 10 Teilen Wasser, während z. B. ein Teil Schwefelkohlenstoff 492 Teile davon für seine Lösung beansprucht. Diese Zahlen haben für unseren Zweck nur einen approximativen Wert, da ja nicht Wasser, sondern Salzlösungen ausgeschüttelt werden, und die Löslichkeit in letzteren eine jedenfalls abweichende ist. Immerhin sind die Zahlen der Beachtung nicht unwert. Dem Verfasser will es scheinen, dafs der Essigester in Rücksicht auf seine Unlöslichkeit fast den Vorzug vor dem gewöhnlichen Äther verdient. Erstens gehen nämlich sehr viele Substanzen weit leichter in ihn, als in Äther über, und zweitens löst er sich im Verhältnis zum Äther in salzhaltigen Flüssigkeiten so wenig, dafs er bei

[1] *Ann.* 258. 46.

nachheriger Destillation fast vollständig wiedergewonnen werden kann, wodurch sein teurerer Preis ausgeglichen wird. Dabei ist noch von der Zeitersparnis infolge seiner gröfseren lösenden Kraft ganz abgesehen, wenn es sich um schwierig durch Ausschütteln gewinnbare Substanzen handelt.

Lassen sich Körper wässerigen Lösungen durch Ausschütteln nur schwer entziehen, so kann es vorteilhaft sein, die Lösung vor dem Ausschütteln möglichst einzudampfen, falls sie dieses überhaupt verträgt, um die zu extrahierende Flüssigkeitsmenge zu vermindern. Ein in solchem Falle aber beinahe immer anwendbarer, und dazu bequemerer Weg zur Erleichterung des Ausschüttelns besteht jedoch im Sättigen der auszuschüttelnden Lösung mit Kochsalz oder einem noch leichter in Wasser löslichen Salze. Folgendes sei uns ein Beispiel hierfür.

Beim Schütteln von essigsäurehaltigem Wasser[1] mit Essigester verteilt sich die vorhandene Säure dem Volumen nach gleichmäfsig in beiden Flüssigkeiten. Ist aber ersterem, also der verdünnten Essigsäure, z. B. Magnesiumsulfat bis zur Sättigung hinzugefügt worden, so enthält nach dem Schütteln ein Volum Essigester viermal so viel Essigsäure, als ein Volum der jetzt stark salzhaltigen wässerigen Flüssigkeit. Wir sehen wie die anorganischen Salze die Löslichkeit von neben ihnen vorhandenen organischen Substanzen stark herabsetzen. Diesem „Aussalzen“ werden wir noch häufig begegnen.

Ist die auszuschüttelnde Flüssigkeit von dicklicher Beschaffenheit, oder schwimmen feste Teile in ihr, welche den Ablaufhahn zu verstopfen drohen, so schüttelt man die zu verarbeitenden Flüssigkeiten lieber in einer starkwandigen Flasche durcheinander, giefst nach dem Absetzen das Klare ab und bringt erst zuletzt das Ganze in den Scheidetrichter.

Man kann auf diesem Wege selbst aus Hölzern und ähnlichem ganz gut direkt Alkaloïde ausschütteln. So erhielt Salzberger[2], als er 1 kg einer mittelfein gepulverten Wurzel mit 300 g Ätzbaryt gut durchmischte und 500 ccm Wasser zugab, ein bequem mit Äther ausschüttelbares Gemisch, und bei Anwendung von 5 kg Äther auf 1 kg Wurzel war nach dreimaligem Ausschütteln die Extraktion eine fast vollständige.

Das Cocaïn wird aus den getrockneten Blättern von Erytroxylon Coca, einem tief im Innern Perus und Bolivias heimischen und dort kultivierten Strauch gewonnen. Nachdem der Wert des Cocaïns für die Augenheilkunde, in der es jetzt ganz unersetzlich erscheint, erkannt war, wurden anfangs die trockenen Blätter zu seiner Reindarstellung nach Europa geschickt. Dabei machte man jedoch die unangenehme Erfahrung, dafs ihr Cocaïngehalt, der anfangs 0,3 bis 0,6 % beträgt, bei dieser weiten Reise oft durch eine Art von Fäulnis völlig zerstört wird. So blieb denn nichts übrig, als das Cocaïn an Ort und Stelle, so gut es geht, aus den Blättern zu extrahieren, dessen völlige Reinigung dann in Europa erfolgen konnte. Statt 1000 kg Blätter hatte man jetzt höchstens 6 kg Rohcocaïn zu transportieren. Pfeifer verfährt dazu in der Art, dafs die zerkleinerten Cocablätter mit verdünnter Natronlauge und Petroleum, an Stelle dessen man im Laboratorium Amylalkohol benutzen wird (siehe Seite 12), zwei Stunden in einem geschlossenen Gefäfse durchgeschüttelt werden. Die Natronlauge, als starkes Alkali, macht

[1] *D. R. P.* 28064. — [2] *Ar.* 1890. 466.

das Cocaïn, das Alkaloid, aus seinen Verbindungen frei, welches sich seinerseits im Petroleum auflöst. Hernach wird das Petroleum (der Amylalkohol) von der wässerigen Flüssigkeit mit den Blättern getrennt und mit Salzsäure versetzt. Dadurch bildet sich das in Petroleum unlösliche salzsaure Cocaïn, welches sich daher auf diesen Säurezusatz ausscheidet. Es wird abfiltriert, getrocknet und als solches nach Europa versendet, wo es durch Umkrystallisieren in den Zustand völliger Reinheit übergeführt wird.

Ausschütteln emulgierender Flüssigkeiten.

Wird durch das Schütteln die Flüssigkeit emulsionsartig, so dafs sie sich nicht wieder in zwei Schichten trennen will, so kann man dies oft erreichen, wenn man entweder mehr Lösungsmittel oder mehr Wasser zugiebt, je nachdem die Probe im Reagenzglas entscheidet. In Fällen, in welchen Äther die Emulsion veranlafst, hilft oft die Zugabe von Alkohol, wonach das Gemisch von Alkohol und Äther sehr bald klar obenauf schwimmt, wie denn überhaupt alkoholhaltiger Äther[1] in sehr vielen Fällen nach des Verfassers Erfahrungen dem alkoholfreien bei Extraktionen vorzuziehen ist. Geht also eine Substanz schwer in den Äther über, oder tritt Emulsionsbildung auf, so giefst man ein wenig Alkohol zum Gemisch und schüttelt von neuem.

Nach Schröder[2] erleichtert beim Ausschütteln mit Essigester die Zugabe von Kochsalz oder Ammonsulfat[3] zur wässerigen Lösung die Trennung der Schichten, andere empfehlen für den Zweck Chlorcalcium. Auch Schulze und Likiernik[4] beseitigten, als es sich um Extraktion einer stark alkalischen Flüssigkeit mit Äther handelte, die auftretende Emulsion durch Zugabe von festem Kochsalz.

Merkwürdigerweise ist hinwiederum die Zugabe von Äther andererseits manchmal im stande, wässerige Emulsionen aufzuheben; so teilen Krämer und Spilker[5] mit, dafs beim Auswaschen synthetisch gewonnener Schmieröle mit Wasser, ganz wie bei Schmierölen überhaupt, sich leicht Emulsionen bilden, die sich selbst nach tagelanger Ruhe in lauer Wärme nicht trennen, aber durch Zusatz von Äther überwunden werden.

Es giebt jedoch Flüssigkeiten, die sich infolge von Emulsionsbildung auf keine Art ausschütteln lassen; dahin gehören die meisten Tier- und Menschenharne, ganz gleich, ob man sie direkt, oder nach Zugabe von Säure oder Alkali auszuschütteln versucht, Es erstarren z. B. schwach angesäuerte Kaninchenurine beim Schütteln mit Äther öfters geradezu zu einer Gallerte.

Daher hat sich in den physiologisch-chemischen Laboratorien allmählich eine ganz bestimmte Praxis der Harnverarbeitung herausgebildet, die auch bei sonstigen zu Emulsionsbildungen Veranlassung gebenden Flüssigkeiten mutatis mutandis, nach des Verfassers Erfahrungen oft genug brauchbar ist.

Man dampft in ihnen also zur Entfernung des Wassers die Harne zuerst auf dem Wasserbade fast zur Trockne, und zieht den Rückstand mehrfach mit siedendem Alkohol aus. Das führt man in der Art aus, dafs man auf letzteren Alkohol giefst, ihn in der offenen Porzellanschale auf dem Wasser-

[1] *Z.* 7. 162. — [2] *Z.* 3. 325. — [3] *B.* 28. 740. — [4] *Z. P.* 15. 147.
[5] *B.* 24. 2788.

bade ins Sieden geraten läfst, worauf man ihn in ein Becherglas abgiefst. Dieses Extrahieren wiederholt man etwa viermal, worauf die Menge des Alkoholextraktes etwa das $1^1/_2$fache Volumen vom in Arbeit genommenen Urin betrage. (Das ungelöst bleibende besteht dann, wenn Urin das Ausgangsmaterial war, fast nur noch aus anorganischen Salzen.)

Der alkoholische, in ein Becherglas gegossene Extrakt klärt sich unter Absetzung von Verunreinigungen, oder entsprechend der Tierspezies und ihrer Ernährung von etwas Harnstoff, im Laufe von 24 Stunden so weit, dafs er sich leicht filtrieren läfst, ja der von Kaninchen stammende setzt seine harzigen Bestandteile so fest an den Wänden des Gefäfses ab, dafs die rötlich gefärbte alkoholische Lösung ohne weiteres von diesen völlig klar abgegossen werden kann. Die so erhaltene Flüssigkeit wird nun ihrerseits möglichst weit eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgerührt und nunmehr dieses wässerige Magma als solches, oder nach dem Ansäuern, resp. nach Zugabe von Alkali, auch wohl in jedem dieser drei Zustände, mit Äther, Essigester, Amylalkohol etc. ausgeschüttelt, ohne dafs jetzt Emulsionsbildung zu befürchten wäre.

In eines dieser Lösungsmittel pflegen dann die Substanzen überzugehen, welche sich z. B. nach Verabreichung von Arzneimitteln oder Chemikalien an die Tiere in deren Körper bilden, um deren Gewinnung es sich zu handeln pflegt.

Nur um nicht die Vorstellung aufkommen zu lassen, dafs diese fast ausschliefslich angewendete Methode der Harnverarbeitung auch die einzig zum Ziele führende ist, sei noch ein anderes in einem Spezialfall angewendetes Verfahren hier angeführt. So konstatierten Schmiedeberg und His[1] den Übergang von Pyridin C_5H_5N in Methylpyridylammoniumhydroxyd $C_5H_5N{<}^{OH}_{CH_3}$ — eine der merkwürdigsten im Tierkörper beobachteten Synthesen — auf dem Wege, dafs sie den betreffenden Harn durch Zugabe von Bleiessig und Ammoniak einer oberflächlichen Reinigung unterzogen und vom Niederschlage abfiltrierten. Aus dem Filtrat entfernten sie den Überschufs des Bleis durch Schwefelsäure, worauf Kaliumquecksilberjodidlösung einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag hervorrief, der sich als das Doppelsalz der im Tierkörper entstandenen neuen Base erwies.

Ein weiteres, und zwar stets bei Emulsionen zum Ziele führendes Mittel, für welches aber in den Laboratorien der nötige Apparat leider oft nicht zur Verfügung steht, ist das Centrifugieren von Emulsionen. Die Centrifugalkraft bewirkt meist sehr rasch wieder die Trennung der beiden Flüssigkeiten entsprechend ihrem spezifischen Gewichte. So gelingt auf diesem Wege selbst die Wiederaufhebung der Emulsion, welche man bei starkem Schütteln von Harn mit Amylalkohol erhält, die sonst noch nach Wochen nicht eintritt.

Ausschütteln warmer Flüssigkeiten.

Sicherlich wird das Ausschütteln warmer Flüssigkeiten z. B. mit warmem Äther infolge von des letzteren gröfserer lösenden Kraft rascher, als das Arbeiten mit kalten Flüssigkeiten zum Ziele führen. Dieses für den Grofsbetrieb empfohlene Verfahren,[2] demzufolge 35° warme alkalische Flüssigkeiten in Druckgefäfsen mit Äther ausgeschüttelt werden sollen, kann wohl

[1] *A. Pth.* 22. 225. — [2] *D. R. P.* 95622.

mangels geeigneter Apparate und der grofsen Feuersgefahr nicht in Laboratorien zur Anwendung gelangen. Will man aber im Laboratorium warme Flüssigkeiten warm ausschütteln, so wird man sich des Amylalkohols (siehe S. 13) bedienen. Die mit der Hantierung mit warmem Äther verbundene Feuersgefahr ist auch Ursache, dafs man niemals Flüssigkeiten, die mit Äther extrahiert worden sind, weil sie doch so reichlich von diesem gelöst enthalten, unter Abzügen auf Wasserbädern direkt abdampfen soll. Der Abzug wird sich bald mit Ätherdämpfen erfüllen und heftige Explosionen pflegen die schliefsliche Folge dieser Unvorsichtigkeit zu sein. Hat man solche Flüssigkeiten einzudampfen, so wird man deshalb, durch sie bevor man sie aufs Wasserbad setzt, so lange mittels des Gebläses einen Luftstrom jagen, bis dieser den Äther mit weggeführt hat. Es nimmt das nicht übermäfsig viel Zeit in Anspruch. Ist die Flüssigkeitsmenge klein, so wird man sie anfangs auf ein siedendes Wasserbad, dessen Flamme man soeben gelöscht hat, setzen. Dessen Wärme genügt dann ebenfalls zur Verdunstung dieser geringen Menge Äther, worauf das eigentliche Eindampfen gefahrlos beginnen kann.

Weitere allgemeine Mitteilungen.

Hat man wässerige Lösungen, welche säurehaltig (Salzsäure, Essigsäure) waren, ausgeschüttelt, und ist die Extraktionsflüssigkeit sauer — sie darf diese Reaktion aber natürlich nicht der auszuschüttelnden organischen Verbindung verdanken — so giebt man in diese Kaliumhydroxyd, sei es in fester Form oder in Form einiger Tropfen Kalilauge. Vorsichtiger ist es, Natrium- oder Kaliumkarbonat oder Bikarbonat, bezw. Calciumkarbonat[1] zu verwenden. Sind in den Äther organische Säuren übergegangen, so entfernt man die neben diesen vorhandene Salzsäure resp. Essigsäure so, dafs man die ätherische Lösung mit viel Wasser durchschüttelt. Dies nimmt dann die Salz-[2] resp. Essigsäure[3] fort. Schüttelt man jetzt mit verdünnter Natriumkarbonatlösung z. B., so erhält man eine wässerige Lösung des gesuchten organischsauren Natriumsalzes, so gut wie frei von Natriumchlorid oder Acetat. Weit richtiger wird es aber sein, sich erforderlichen Falles zum Ansäuern der ursprünglichen Lösung der Weinsäure und ähnlicher Säuren zu bedienen, die überhaupt nicht mit in den Äther übergehen.[4]

Vertragen ätherische etc. Ausschüttelungen nicht das Abdestillieren des Äthers, sei es in chemischer Beziehung, sei es weil Explosionsgefahr vorliegt, so entfernt man ihn durch einen starken Luftstrom, oder ist auch das nicht zuträglich, so läfst man ihn freiwillig, oder im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin verdunsten.

Läfst man z. B. auf eine alkalische Diazobenzollösung ein Oxydationsmittel wie Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat wirken, so erhält man einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2O_2H$, der anfangs Diazobenzolsäure[5] genannt worden ist. Es ist, wie spätere Untersuchungen gelehrt haben, das vierte mögliche Nitranilin, also dasjenige, bei dem die Nitrogruppe ein Wasserstoffatom der Amidogruppe ersetzt. Siehe das Nähere im

[1] *B.* 25. 3651. — [2] *B.* 24. 2583. — [3] *B.* 25. 950. — [4] *A. Pth.* 26. 242.
[5] *D. R. P.* 70813.

Abschnitt „Nitrieren“. Man entzieht es der Reaktionsflüssigkeit durch Ausäthern, nach dessen Verdunsten es in Krystallen zurückbleibt. Diese Krystalle, die so durch Abdestillieren des Äthers gewonnen werden, verpuffen aber bereits, wenn die Temperatur des Wasserbads auf ca. 70° steigt. Es ist daher zur Vermeidung einer Explosion notwendig, den letzten Ätherrest freiwillig verdunsten zu lassen.

Benutzt man, wegen der grofsen in Anwendung kommenden Quantitäten Äther, diesen öfters zur Extraktion des gleichen Alkaloïds, so wird man ihn nach jedesmaliger Extraktion nicht destillieren, sondern ihm durch Schütteln mit verdünnter Säure, z. B. Schwefelsäure, das Alkaloid jedesmal entziehen, und so zur Neubenutzung tauglich machen. Schliefslich wird man dann die saure Lösung alkalisch machen, und nun aus ihr mit frischem Äther das Alkaloid endgültig ausschütteln, das man nach dem Abdestillieren dieses Äthers dann zugleich in recht reinem Zustande erhalten wird. Das hier speziell von Alkaloïden Gesagte kann natürlich auf alle alkalischen und sauren zu extrahierenden Substanzen übertragen werden.

Ist das in den Äther übergegangene Produkt mit den Ätherdämpfen sehr flüchtig, wie es z. B. Bamberger[1] beim Dekahydrochinolin fand, so destilliert man den Äther nicht direkt, sondern unter Benutzung eines geeigneten Aufsatzes (siehe Destillation) ab.

Salkowski[2] fand, was auch noch mitgeteilt sein möge, dafs Äther beim Ausschütteln Spuren von Natriumsalzen einzelner flüchtiger organischer Säuren aufnimmt.

Da der Fall nicht ausgeschlossen ist, dafs sich die zum Ausschütteln dienende Flüssigkeit, z. B. Äther, von dem durch sie extrahierten nicht durch Destillation trennen läfst, etwa wegen zu nahe bei einander liegender Siedepunkte beider Substanzen, so sei hier die auf einem anderen Wege als dem der Destillation ausgeführte Trennung von Bromäthyl und Äther mitgeteilt. Natürlich wird sich das in dem betreffenden Falle einzuschlagende Verfahren ganz nach dem chemischen Verhalten des extrahierten richten müssen. Doch kann die hier folgende Methode in gewisser Weise immerhin als Anhaltspunkt dienen.

Stellt man also Bromäthyl durch Einwirkung eines Bromsalzes auf Äthylschwefelsäure dar, so entstehen neben dem Bromäthyl 7—9 Proz. Äthyläther, der sich des fast gleichen Siedepunktes halber durch fraktionierte Destillation nicht vom Bromäthyl trennen läfst. Für manche Zwecke ist aber die Verwendung eines reinen, von Äthyläther freien Bromäthyls unbedingt erforderlich. Dies gilt z. B. für die Darstellung von Nitrophenetol $C_6H_4<^{NO_2}_{O \cdot C_2H_5}$ aus Nitrophenolnatrium und Bromäthyl, wo ein Äthergehalt des Bromäthyls die Ausbeute sehr wesentlich verringert.

Riedel[3] erreicht nun diese somit nötige völlige Trennung des Äthers vom Bromäthyl auf dem Wege, dafs er das Gemisch mit Schwefelsäure schüttelt, welche unter Erwärmen den Äther löst, ohne das Bromäthyl zu beeinflussen. Wegen der Wärmeentwickelung arbeitet man entweder in starkwandigen, geschlossenen Glasgefäfsen, oder am Rückflufskühler.

---

[1] *B.* 23. 1144. — [2] *Z.* 9. 493. — [3] *D. R. P.* 52982.

Zu etwa 40 kg von Äther zu befreiendem Bromäthyl wird portionsweise Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. gefügt und geschüttelt, worauf die Säure, durch den aufgenommenen Äther spezifisch leichter geworden, an die Oberfläche steigt. Man giefst nun so lange unter Schütteln portionsweise weitere Säure zu, bis dieselbe wieder ein gröfseres spez. Gew. hat als das warme Bromäthyl, und infolge dessen zu Boden sinkt. Man verbraucht dazu etwa das der in Arbeit genommenen Menge Bromäthyl gleiche Gewicht Schwefelsäure. Die Trennung erfolgt sodann im Scheidetrichter.

Beschaffenheit und Verhalten von zum Ausschütteln verwendeten Flüssigkeiten.

Wie nicht anders zu erwarten, ist die Löslichkeit der einzelnen Stoffe im Ausschüttelmaterial aufserordentlich verschieden; so löst sich 1 Teil Hippursäure bei 20—25° in 200—270 Teilen mit Wasser gesättigtem Äther, während er hierzu nur 16—22 Teile Essigester bedarf. Bunge und Schmiedeberg haben gezeigt, dafs man auf diesem Wege die Hippursäure von der Benzoesäure geradezu quantitativ trennen kann. Schüttelt man nämlich eine wässerige Lösung dieser beiden Säuren mit Petroläther aus, so geht in diesen wohl alle Benzoesäure, aber keine Spur Hippursäure über.[1] Und vom Solanin ist festgestellt[2] dafs es aus alkalischer Lösung nur in Amylalkohol übergeht, aber nicht von Äther, Benzol, Chloroform, Essigester oder Petroläther aufgenommen wird.

Die eingangs als zum Ausschütteln geeignet genannten Flüssigkeiten sind, wie sie der Handel liefert, zum Teil so wenig rein, dafs ihre Beimengungen sehr störend wirken können. Das gilt besonders vom Amylalkohol, über dessen Reinigung wir näheres gleich hier folgen lassen, weil er ein für viele Zwecke ganz besonders geeignetes Ausschüttelungsmittel ist. Dagegen dient er im Gegensatz zu den anderen hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten, die aufserordentlich viel als Krystallisationsmittel Verwendung finden, wenig zu diesem zweiten Zweck. Deshalb werden wir die Verunreinigungen, auf welche bei den übrigen zu achten ist, erst im Kapitel Krystallisation besprechen, wo wir uns mit ihnen wiederum ausführlich zu beschäftigen haben.

Der im Handel befindliche Amylalkohol enthält besonders Beimengungen, die bei der Extraktion sowohl saurer wie alkalischer Flüssigkeiten verharzen, welche Harze die Reindarstellung der in ihn übergegangenen Körper bedeutend erschweren können. Wie Udransky[3] in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt hat, ist es hauptsächlich Furfurol, welches dem Alkohol diese unangenehme Eigenschaft erteilt, und dessen Entfernung ist nur so zu erreichen: Man führt den Alkohol in amylschwefelsaures Kalium über, dessen neuerdings aufgefundene quantitative Darstellung wir im Abschnitt „Estergewinnung“ finden, und reinigt dieses durch mehrfaches Umkrystallisieren. Zerlegt man dann das Salz wieder durch 5stündiges Erwärmen im Wasserbade mit 10prozentiger Schwefelsäure, $C_5H_{11} \cdot O \cdot SO_3H + H_2O = C_5H_{11} \cdot OH + H_2SO_4$, hebt hierauf den in Freiheit gesetzten Amylalkohol ab, entsäuert ihn durch Schütteln mit Calciumkarbonat und treibt ihn mit Wasserdämpfen über, so kommt

---

[1] *A. Pth.* 6. 237. — [2] *Z. A.* 21. 620. — [3] *Z.* 13. 248.

man nun zu einem Produkt, welches ohne jedwedes Bedenken zum Ausschütteln benutzt werden kann.

Er dient bekanntlich auch viel zur Gewinnung von Alkaloiden, namentlich jenen geringen Mengen, um die es sich in Vergiftungsfällen zu handeln pflegt. Uslar und Erdmann[1] zeigten zuerst, dass die freien Pflanzenbasen in ihm, besonders wenn er im heifsen Zustande zur Verwendung gelangt, meist sehr leicht löslich sind — da er erst bei 132° siedet, kann man mit ihm, im Gegensatz zum Äther, Schwefelkohlenstoff etc., ohne weiteres heifse wässerige Lösungen behandeln — und andererseits zeigten sie, dafs eine amylalkoholische Lösung selbst an grofse Quantitäten Wasser, zumal wenn dieses alkalisch reagiert, nichts von dem Alkaloid abgiebt. Da weiter aber die salzsauren Alkaloide in Amylalkohol schwer löslich sind, können hernach die Pflanzenbasen schon durch einfaches Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser ihm leicht und vollständig wieder entzogen werden, was ihre Reindarstellung gerade mit seiner Hilfe zu einer so bequemen macht (siehe S. 7, die Darstellung des Cocaïns).

Läfst sich das in ihn Übergegangene nicht durch Durchschütteln mit saurem oder alkalischem Wasser erhalten, so destilliert man ihn zur Gewinnung der in ihm gelösten Substanz aus einem Öl- oder Metallbad ab. Diese Operation führt man auch wohl im Vakuum aus.[2]

Die Brauchbarkeit des Phenols aus Ausschüttelungsmittel wird in den Laboratorien weniger ausgenutzt, als sie es verdient. Dagegen scheint sie in der Technik eine gröfsere Rolle zu spielen.

Wie Bernthsen[3] mitteilt, gewinnt man Methylenrot aus den Methylenblau-Mutterlaugen, indem man sie mit Phenol ausschüttelt. Aus der mit Alkohol und Äther versetzten Phenollösung fällt es dann als eine krystallinische Masse aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Auch Diazokörper[4] kann man mit Phenol ausschütteln. Versetzt man eine Lösung von 10 kg Anilin in 30 kg mit 100 l Wasser verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von 7,5 kg Natriumnitrit in 15 l Wasser, so läfst sich das entstandene salzsaure Diazobenzol mit Phenol ausschütteln. Zum ersten Ausschütteln verwendet man 30 kg, hernach noch dreimal je 10 kg Phenol. Diese Lösungen von Diazokörpern halten sich übrigens nur einige Tage. Nach dieser Zeit, oder sogleich beim Erwärmen, treten Umlagerungen unter Entweichen von Stickstoff ein.

Pyridin soll nach Cremer[5] zum Ausschütteln von Harn[6] dienen können. Es gelingt nach ihm auf diesem Wege, demselben viel Farbstoff zu

---

[1] *Ann.* 120. 121. — [2] *B.* 24. 513. — [3] *Ann.* 251. 5. — [4] *D. R. P.* 58001.
[5] *Z. B.* 36. 124.

[6] Anmerkung: Es sei gestattet, hier darauf hinzuweisen, dafs Verfasser für die meist so vernachlässigte, weil von den Chemikern ganz mit Unrecht für schwer erachtete Analyse des Harns, die doch sicher unter das organisch-chemische Arbeiten fällt, eine kaum 2 Bogen starke „Praxis der Harnanalyse“ herausgegeben hat, in welcher zugleich **die künstliche, sehr einfache Herstellung der zu ihrer Erlernung nötigen pathologischen** (von Kranken herstammenden) **Harne im chemischen Laboratorium angegeben ist**, so dafs, auch ohne Beziehungen zu einem Krankenhause, völlige Sicherheit durch die hierzu erforderliche unbedingt nötige Übung in dieser Analyse erlangt werden kann.

entziehen, was manchmal von Interesse gegenüber den sonst für diesen Zweck brauchbaren Methoden, die ihn alle mehr als diese modifizieren, sein mag.

Schliefslich sei darauf hingewiesen, dafs Alkohol zum Extrahieren von Flüssigkeiten, die viel Pottasche enthalten, dienen kann, indem er sich in diesen nicht löst, sondern auf ihnen obenauf schwimmt. Man wird also geeigneten Flüssigkeiten, die man mit ihm extrahieren will, absichtlich reichlich Pottasche zusetzen. So hat Verfasser[1,2] einer stark pottaschehaltigen Lösung, die neben dem Kaliumkarbonat viele organischsauren Kaliumsalze enthielt, diese letzteren Kaliumsalze durch dreimaliges Ausschütteln mit Alkohol quantitativ zu entziehen vermocht. Das Verfahren ist vielleicht weiterer Ausdehnung fähig, weil Alkohol vieles (hier organischsaure Kaliumsalze) löst, das die anderen Extraktionsmittel allesamt nicht aufnehmen.

Extrahieren von Flüssigkeiten unter Verwendung von Rückflufskühlern nebst Abdichten der Apparate.

Die Unbequemlichkeit des Schüttelns im Scheidetrichter hat man ohne mechanische Hilfskraft für kleine Mengen seit langem durch selbstthätige,

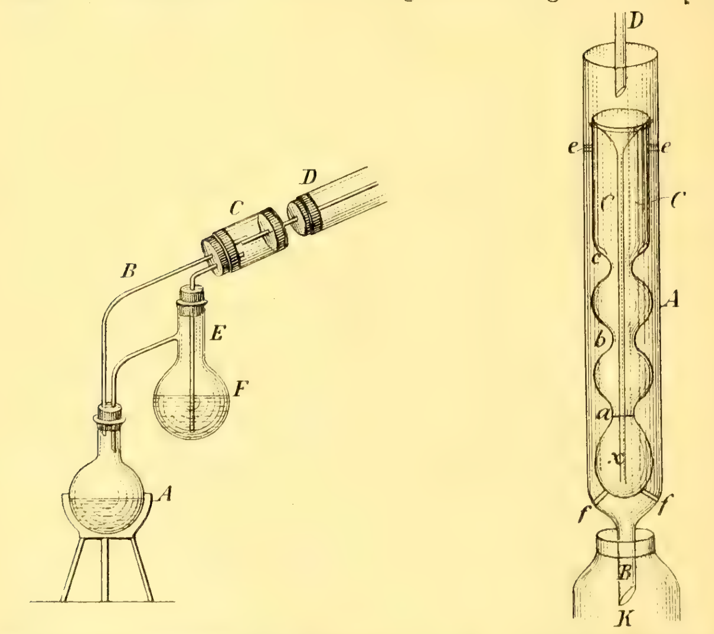


Fig. 5. Extraktionsapparat nach SCHWARTZ. Fig. 6. Extraktionsapparat nach RYN.

kontinuierlich wirkende Apparate zu ersetzen gesucht, welche nur Rückflufskühler erfordern und zum Teil zugleich quantitativ arbeiten. Für kleinere Flüssigkeitsmengen kann hierzu z. B. der SCHWARTZsche Apparat dienen.

Im Kolben *A* wird der Äther z. B. zum Sieden gebracht, und geht dessen Dampf durch *B* nach dem Vorkühler *C* von besonderer, aus der Ab-

---

[1] *B.* 27. 1340. — [2] *Z.* 19. 564.

bildung zu ersehender Form, an den sich der eigentliche Kühler *D* anschliefst. Aus dem Vorkühler *C* läuft der verdichtete Äther durch eine am Boden der zu extrahierenden Flüssigkeit ausmündende Röhre *E* in den Rundkolben *F*, dessen seitlich angeschmolzenes und passend gebogenes Rohr ihn wieder nach *A* zurückführt, worauf das Spiel von neuem beginnt.

Sind kleinere Flüssigkeitsmengen quantitativ zu extrahieren, so bedient man sich des Apparats von van Ryn.[1] Der Apparat ist zugleich so eingerichtet, dafs man für die Extraktion einer Flüssigkeit die Wägung umgehen kann, indem an deren Stelle eine einfache Messung tritt. Er besteht aus einem weiten Glasrohr *A*, welches unten in ein schmäleres Röhrchen *B* endet, einem Rohre *C*, welches bei *a*, *b* und *c* eingeengt ist, und aufserdem bei *c* 4 gleich grofse Löcher hat. Auf der Verengerung bei *a* befindet sich ein Teilstrich, der von dem unteren Raume genau 20 ccm abteilt. Das Rohr *C* ruht mit angeschmolzenen Glasstückchen bei *e* und *f* im Rohre *A*. In das Rohr *C* wird ein Trichterrohr gehängt, welches fast bis auf den Boden von *C* reicht. Die Wirkung des Apparats ist nunmehr leicht verständlich. Die Flüssigkeit, welche extrahiert werden soll, wird mittels einer Pipette oder durch ein Trichterrohr in den Raum *x* gebracht. Die Ätherdämpfe, welche aus *K* aufsteigen, gehen durch *B*, erwärmen alsdann den Raum *x* und gehen weiter um *e*, bis in den Kühler *D*. Die Äthertropfen fallen in das Trichterrohr zurück, gehen durch die Flüssigkeit in *x*, sättigen sich dort mit einem Alkaloïd, Fett u. s. w., und steigen neben dem Trichterrohr in die Höhe, um durch die Löcher bei *c* wieder in das Kölbchen *K* hinunter zu fallen. Die Gewichtszunahme des leer gewogenen Kölbchens, nachdem die Extraktion beendigt, der Äther aus ihm abgedunstet, und der Kolbeninhalt durch genügend langes Stehen im heifsen Trockenschrank oder im Exsiccator, wasserfrei geworden ist, ergiebt die Menge der durch Extraktion aus der angewandten Flüssigkeit gewinnbaren Substanz.

Für gröfsere Flüssigkeitsmengen sind derartige Apparate ebenfalls konstruiert worden, so von Neumann,[2] von Tscherniak[3] und von Hagemann[4]. Des letzteren Abbildung, die wir in der Form, wie er am Stativ zu befestigen ist, Paul Altmann-Berlin, N.W. verdanken, nebst seiner Beschreibung lassen wir hier folgen.

Hagemann bringt die zu extrahierende Flüssigkeit in den Behälter *A*, so dafs sie denselben beispielsweise bis zum Niveau *a* anfüllt. Das Extraktionsmittel (gewöhnlich Äther) befindet sich im Kolben *B* und wird dort im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Seine Dämpfe gelangen durch R_2 in eine aus Glas gefertigte, oben und seitlich mit vielen feinen Öffnungen versehene Spirale *S*, aus der sie in sehr feiner Verteilung in die zu extrahierende Flüssigkeit eintreten; sie kondensieren sich und steigen in Gestalt unzähliger kleiner Tröpfchen langsam in die Höhe. Oben sammelt sich allmählich eine Ätherschicht an, die, sobald sie die Höhe *b* erreicht hat, durch das Rohr R_1 selbstthätig in das Siedegefäfs *B* zurückfliefst.

Damit sich die Flüssigkeit in *A* nicht im Laufe des Betriebes auf die Siedetemperatur des Äthers erwärmen kann — dieses würde ein heftiges Aufwallen der ganzen Masse zur Folge haben, so dafs aufser der ätherischen Lösung auch wässrige Flüssigkeit in den Kolben *B* gelangen müsste — ist

---

[1] *B.* 28. 2387. — [2] *B.* 18. 3061. — [3] *B.* 25. 3651. — [4] *B.* 26. 1975.

die Anbringung einer Kühlschlange *k*, etwa von der in der Abbildung wiedergegebenen Form, unerläſslich. Eine andere Kondensationsvorrichtung für etwa sich verflüchtigenden Äther ist, wie die Erfahrung lehrt, vollkommen überflüssig, da das Extraktionsgefäſs *A* oben durch einen Kork, wenn auch nicht hermetisch, so doch in einer eine gröſsere Luftzirkulation verhindernden Weise verschlossen werden kann, und daher der Verlust durch verdunstenden Äther ein minimaler ist.

Für das ordentliche Funktionieren des Apparats ist ein gleichmäſsiges, ruhiges Sieden des Äthers in *B* erforderlich, worauf auch Tscherniak besonders hinweist. Findet das Sieden nämlich nur stoſsweise statt, so kann es passieren, daſs der Druck im Siedegefäſs zu groſs wird, als dass er sich durch die feinen Öffnungen der Spirale ausgleichen könnte. Infolge dessen wird der Äther durch das Rohr R_1 in das Gefäſs *A* geschleudert, flieſst zwar nachher wieder zurück, jedoch verhindert dieser Vorgang natürlich eine gleichmäſsige, rasche Extraktion.

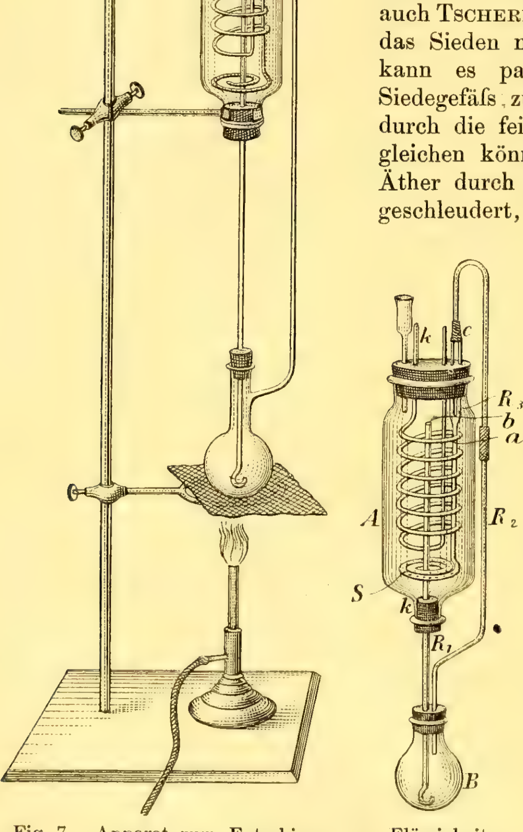


Fig. 7. Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten mittels Äther, Chloroform etc. und seine Befestigung am Stativ.

Nach Hagemann erzielt man ein solches gleichmäſsiges Sieden einfach durch ein in den Äther gegebenes etwa erbsengroſses Stückchen eines unglasierten porösen Thontellers, was Verfasser durchaus bestätigen kann. Auf die Mittel zur Verhinderung des Siedeverzuges in beliebigen Fällen kommen wir übrigens im Abschnitt „Destillation“ ausführlich zurück.

Bei ordnungsgemäſsem Gange der Extraktion stellt sich im Rohre R_1 eine Äthersäule in der Höhe ein, die dem hydrostatischen Drucke in der Flüssigkeit in *A* entspricht.

Da das Rohr R_1 im Korkverschluſs *K* verschiebbar ist, läſst es sich in jeder beliebigen Höhe, und somit für beliebige Flüssigkeitsmengen fixieren. Die entsprechende Bewegung des Rohres R_2 erfolgt an der Stelle *c*, wo es in das etwas weitere Spiralansatzrohr R_3 eingeschoben ist.

Die Dichtung geschieht durch ein Stück übergezogenen weichen Gummi-

schlauch, der nur so eng gewählt wird, dafs sich das Rohr R_2 noch leicht verschieben läfst. Um einen vollständigen Abschlufs des Gummis von den Ätherdämpfen zu bewirken, was übrigens in den meisten Fällen gar nicht nötig ist, bringt man zwischen die beiden Rohrwandungen einen Tropfen Wasser, der, durch Kapillarität festgehalten, den Zutritt der Ätherdämpfe zum Gummi völlig verhindert.

Der gröfseren Beweglichkeit halber empfiehlt es sich, das Rohr R_2 noch an einer anderen Stelle zu teilen und einen ähnlichen, auf der Abbildung nicht erst angegebenen Verschlufs anzubringen.

Durch geringfügige Abänderungen läfst es sich ermöglichen, den beschriebenen Apparat auch für Extraktionsmittel, die spezifisch schwerer sind als die zu extrahierende Flüssigkeit, verwendbar zu machen.

Man stellt zu dem Zwecke die Spirale S in den oberen Teil der Flüssigkeit ein, bringt darüber einen Schlangenkühler an, schiebt über das Abflufsrohr R_1 ein zweites, etwas weiteres, oben und unten offenes Rohr, und giefst aufserdem vor Beschickung des Ganzen etwas Extraktionsmittel, z. B. Chloroform, auf den Boden des Gefäfses A. In diesem Falle werden die Chloroformdämpfe zunächst nach oben geschleudert und fallen dann als kondensierte Tröpfchen zu Boden. Die sich unten ansammelnde Lösung steigt zwischen dem äufseren und inneren Rohr in die Höhe und fliefst darauf bei passender Stellung von R_1 in das Siedegefäfs zurück.

Das Dichten von Korken, die Gefäfse mit heifsem Äther, Benzol etc. verschliefsen, ist bekanntlich sehr schwierig. NEUMANN[1] schlägt als Dichtung Chromgelatine vor, die, nachdem sie dem Licht ausgesetzt worden, in Wasser und den obengenannten Lösungsmitteln unlöslich ist, und dieses wird wohl die beste Methode sein. Man bestreiche deshalb die zu dichtenden Stellen des Apparats mit Hilfe eines Pinsels mit dieser Gelatine und belichte sie sodann zwei Tage lang. Solche Chromgelatine bereitet man durch Lösen von 4 Teilen Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, Filtrieren und Zusatz von einem Teil Ammoniumdichromat.

Über das Abdichten von mit Schliffstellen versehenen Apparaten finden wir später bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes Ausführliches.

Wir finden im vorangehenden Abschnitt besondere Angaben über das Ausschütteln von:

Bäder.

a) Wasserbäder.

Um Körper gleichmäfsiger, als über der freien Flamme möglich ist, zu erwärmen, bedient man sich der Bäder. Diese dienen also dazu, die direkte Wirkung des Feuers auszuschliefsen, um so ein übermäfsiges Erhitzen der Substanzen und Zerspringen der Gefäfse möglichst zu vermeiden.

[1] *B.* 18. 3064.

Man benutzt Wasserbäder, Kochsalz-, Salpeter- und Chlorcalciumbäder. Diese letzteren greifen auf die Dauer Kupfer so stark an, daſs man mit ihnen in emaillierten Töpfen arbeiten muſs. Gesättigte Kochsalzlösungen sieden nach Gerlach[1] bei 108°, gesättigte Natriumnitratlösungen bei 120°, gesättigte Chlorcalciumlösungen nach Legrand[2] bei 180°. Auch Glycerin-,[3] Toluol- u. s. w. -Bäder[4] werden benutzt.

Wasserbäder hält man, wenn angänglich, durch einen seitlichen, von der Wasserleitung gespeisten Überlauf, auf dauernd gleichem Niveau, um ihr Trockenbrennen zu verhüten.

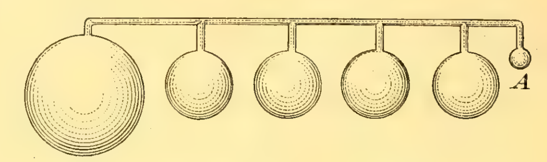


Fig. 8. Wasserbadbatterie (von oben gesehen).

Verfasser hat seit etwa 10 Jahren 5 miteinander verbundene Wasserbäder in der abgebildeten Art, welche die Anordnung sofort verständlich macht, an der Rückwand eines Abzuges stehen, deren Füllung durch den ihnen gemeinschaftlichen Überlauf *A*, dessen genauere Wiedergabe wir auf Fig. 9 finden, besorgt wird. Trotz sehr starker Benutzung genügt bei dem Königsberger Leitungswasser eine vierteljährliche Reinigung vollkommen, um jede Verstopfung auszuschlieſsen.

Die Temperatur eines Bades muſs im allgemeinen 20—30° höher als diejenige der Flüssigkeiten, die in ihm zu vollem Sieden erhitzt werden sollen, sein. Daher stammt der Gebrauch, Kolben mit abzudestillierendem Alkohol in das siedende Wasser des Wasserbades zu setzen, weil auf dem Wasserbade, also im Dampfe desselben, kein genügend schnelles Destillieren zu erreichen ist. Kolben dagegen mit Äther setzt man stets nur auf das Wasserbad, weil für sie diese Temperatur mehr als ausreichend ist. Aber Essigester muſs man bereits wieder in das siedende Wasser setzen, will man seine Geduld nicht auf eine zu harte Probe gestellt sehen. In das Wasser solcher Bäder thut man gut, ein Tuch zu legen, um das Zerschlagen der Kolben auf dem harten Boden zu vermeiden.

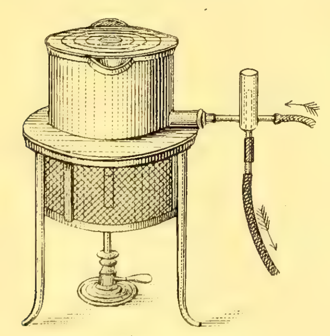


Fig. 9. Wasserbad mit Schutzhülse und Überlauf.

Hat man auf dem Wasserbade Äther und ähnliche leicht Feuer fangende Stoffe abzudampfen, so läſst man, um Entzündung zu vermeiden, die Flamme, welche das Bad erhitzt, innerhalb eines engmaschigen Drahtnetzes brennen, wie es nebenstehend abgebildet und bei den Davyschen Sicherheitslampen seit etwa 100 Jahren im Gebrauch ist.

---

[1] *Z. A.* 26. 427. — [2] *Ann.* 17. 34. — [3] *Zeitschr. anorg. Chem.* I. 1.
[4] Titze, *Dissertation.* Greifswald 1890.

Hat man wässrige Lösungen im Wasserbade auf die Temperatur von 100° zu erhitzen, ohne dafs Wasser aus ihnen abdunsten soll, so kann man sich der nicht gerade bequemen Einschlufsröhren, oder der Verschlufsflaschen, wie sie für Selterwasser und Bier jetzt üblich sind, bedienen. Wenn es sich jedoch um quantitative Zwecke handelt, wird das Verfahren Küsters[1] vorzuziehen sein, wie er es bei Gelegenheit der quantitativen Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels wässriger Pikrinsäurelösung (siehe im speziellen Teile des Buches den Schlufs des Abschnittes „Acylieren") vorgeschlagen hat. Ein nicht zu dünnwandiger Kolben wird mit einem guten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne grofse Mühe verschoben werden kann, und am unteren Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1^1/_2$ cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, so dafs die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre genügend tief eingeschoben ist. Nach vollendetem Evakuieren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, alsdann die Röhre so weit empor, dass das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Kommunikation des Flascheninnern mit der Umgebung unterbrochen wird. Pafst alles gut, und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert, so dafs man sie auf dem Wasserbade erhitzen kann, ohne dafs Überdruck in ihr entsteht. Nach dem Erkalten läfst man dann durch Hinunterschieben der Röhre wieder Luft in die Flasche eindringen, bevor man sie öffnet.

b) Ölbäder und Metallbäder.

Höhere Temperaturen als mit Wasserbädern erreicht man mit Öl-, Paraffin-, Diphenylamin-[2] oder Schwefelsäurebädern. Von diesen gestatten die Diphenylaminbäder bis zu Temperaturen von 310° zu gehen.

Ihnen sind aber Metallbäder, bei denen die übelriechenden bezw. scharfen Dämpfe der Heizflüssigkeiten fortfallen, bei weitem vorzuziehen, weil man es nicht nötig hat, mit ihnen unter Abzügen zu arbeiten. Sie bestehen aus Metalllegierungen, die sich in einem gufseisernen Gefäfse befinden.

Nimmt man Woodsche[3] Legierung (1—2 Teile Cadmium, 2 Teile Zinn, 7—8 Teile Wismuth), deren Schmelzpunkt bei 71° liegt, oder Rooses̲ches Metall (2 Teile Wismuth, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn) vom Schmelzpunkt 95°, so wird man auch sie schon bei sehr niedrigen Temperaturen verwenden können. Andrerseits kann man diese Metallgemische in dem gufseisernen Gefäfse bis fast zum Glühen erhitzen. Für höhere Temperaturen wird man aber der Billigkeit halber ein Metallgemisch aus 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn, das bei 200°, oder geradezu reines Blei, das gegen 300° schmilzt, vorziehen.

Smith und Davies[4] empfehlen beim Arbeiten mit Metallbädern, den in das Metall tauchenden Teil des Kolbens mit Lampenrufs zu bedecken, wodurch das Metall ihm beim Herausnehmen nicht anhaftet.

---

[1] *B.* 27. 1102. — [2] *B.* 32. 1277. — [3] *B.* 27. 875. — [4] *J. Ch.* 1880. 1. 413.

c) Trockene Bäder.

Trockene Bäder sind Schalen, in welche man gesiebte Gufseisenspäne giebt. Man benutzt sie unter anderem für Rückflufskühler, die tagelang in Arbeit bleiben sollen, auch wenn diese alkoholische resp. ätherische Lösungen enthalten, weil eben das Nachfüllen der Wasserbäder, wenn sie auch an und für sich in diesem Falle ausreichen würden, fortfällt. An Stelle der Gufseisenspäne werden auch Graphit und, mit viel geringerem Erfolge, Sand benutzt, weil Sand die Wärme gar so schlecht leitet.

Ganz ausgezeichnet für Zwecke aller Art sind Luftbäder verwendbar, durch die ein heifser Luftstrom cirkuliert, und zwar speziell in der ihnen neuerdings von LOTHAR MEYER[1] gegebenen Form. Eine Beschreibung derselben soll hier nicht gegeben werden, da man sie sich kaum anfertigen lassen, sondern sie fertig beziehen wird.

Destillation.

Im Nachstehenden finden wir Angaben über:

Die einfache Destillation nebst Kühlvorrichtungen.
Die fraktionierte Destillation nebst Verhalten der jetzt bis 650° brauchbaren Thermometer von üblicher Form.
Die Kolonnenaufsätze.
Die Rückflufskühlung.
Die Destillation im einfachen und überhitzen Dampfstrom, sowie im Alkohol- und Ätherdampf.
Die trockene Destillation und das Verhalten der Salze dabei.
Die Destillation im luftverdünnten Raume nebst den dazu nötigen Luftpumpen, Sicherheitsvorrichtungen, Vakuummetern und geeigneten Destillationskolben.
Die geeignete Tiefe des Minderdrucks.
Die Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts.
Die Destillation unter Überdruck.

Zweck der Destillation ist die Trennung flüchtiger von nicht-flüchtigen Körpern. Zweck der fraktionierten Destillation ist die Reindarstellung von Körpern durch ihre Ausführung unter genau eingehaltenen Bedingungen.[2]

Zu destillierende Flüssigkeiten erhitzt man in einer gläsernen oder metallenen Retorte, bezw. einem solchen Kolben, und benutzt im Laboratorium ganz allgemein die nach LIEBIG benannte Kühlvorrichtung zum Verdichten der bei der Destillation übergehenden Produkte.

Doch ist der „LIEBIGsche Kühler“ nicht von LIEBIG, wie KAHLBAUM[3] nachgewiesen hat, sondern von WEIGEL erfunden worden, der ihn in seiner im Jahre 1771 erschienenen Dissertation beschrieben hat.

Retorten, die bei oberhalb 200° siedenden Flüssigkeiten zumeist den Kolben vorzuziehen sind, verbindet man mit Kühlern mittels eines Vorstofses,

---

[1] *B.* 22. 879.

[2] Die besonderen Vorsichtsmafsregeln, welche die Reindarstellung von destilliertem Wasser erfordert, finden sich in den „*Untersuchungen über die chemischen Proportionen*“ etc., von STAS, übersetzt von ARONSTEIN. Leipzig 1867, S. 110, sowie auch *B.* 24. 1492 angegeben.

[3] *B.* 29. 69.

durch den vermieden wird, dafs die übergehenden Gase längere Zeit mit Kork oder Kautschuk in Berührung kommen.

An Kolben, aus denen destilliert werden soll, schmilzt man womöglich ein seitliches, anfangs aufwärts gebogenes Rohr an, wie es die Abbildung zeigt, welches ihre bequeme Verbindung mit dem Kühlrohr gestattet und

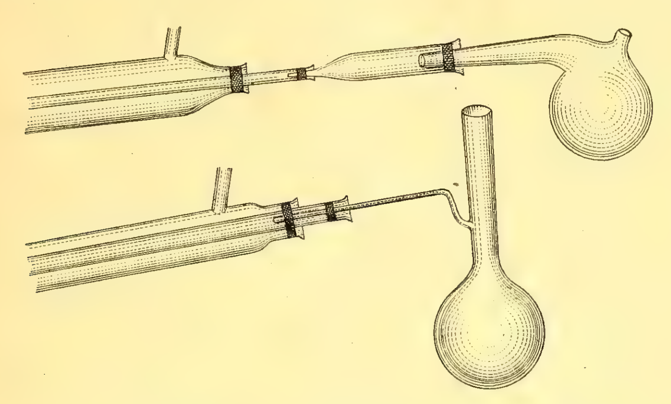


Fig. 10. Verbindung von Retorten und Kolben mit Kühlern.

die Gase ebenfalls vor Berührung mit Kork oder Kautschuk schützt. Die Aufbiegung des Glasrohres verhindert, dafs unvorsichtig in den Kolben gegossene Flüssigkeiten während des Eingiefsens durch das seitliche Rohr abfliefsen können.

Stellt man die Verbindung des Kolbens mit dem Kühlrohr durch ein durch den Stopfen des ersteren geführtes, passend gebogenes Glasrohr her, so schneidet man dieses, wie Fig. 11 zeigt, schief ab, und damit die sich an dasselbe anhängenden Tropfen nicht vom Destillat mit übergerissen werden, sondern in den Kolben zurückfallen, versieht man es ein wenig über dem Ende mit einem Loche, welches den Gasen ungehinderten Durchgang gestattet.

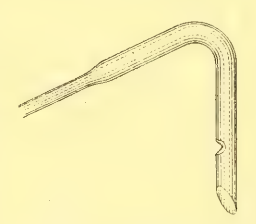


Fig. 11. Destillationsrohr.

Um die Kühler bequem mit der Retorte oder dem Kolben verbinden zu können, darf das innere Kühlrohr nicht zu eng sein. Da aber andererseits ein Kühlrohr seinen Zweck um so besser erfüllt, je enger es ist, bedient man sich, um beiden Forderungen gerecht zu werden, etwa folgender Vorrichtungen.

An das eigentliche Kühlrohr, welches beliebig eng gewählt werden kann, schmilzt man ein weiteres Stück Glasrohr an, welches dann die Verbindung in gewöhnlicher Weise herzustellen gestattet, oder man legt in ein weites Kühlrohr ein engeres Rohr von passender Dimension, welches an beiden Seiten zugeschmolzen ist, und damit es nicht der Länge nach aufliegt, an verschiedenen Stellen Höcker trägt. Um sein Durchfallen durch das weite Kühlrohr zu vermeiden, ist dieses am unteren Ende einseitig eingedrückt. Selbst verhält-

nismäſsig kurze Kühler, durch welche Ätherdampf groſsenteils gasförmig durchgeht, gestatten nach Einlage einer solchen Röhre, diesen rasch ohne Verlust abzudestillieren.

Genügt trotz dieser verstärkten Kühlung Wasser als Kühlflüssigkeit nicht, so pflegt man dem Kühlrohr Schlangenform zu geben, um es auf verhältnismäſsig bedeutende Länge in Eis oder Kältemischungen (siehe das Nähere über diese im Abschnitt „Krystallisation") betten zu können, wie es Fig. 12 wiedergiebt. Die daneben vorhandene Einrichtung für Wasser-Zu- und Abfluſs weist zugleich darauf hin, daſs solche schlangenförmigen Kühler wegen ihrer bedeutenden Länge auch manchesmal mit Wasserkühlung noch brauchbare Resultate geben werden, wo die geraden Kühler bereits versagen.

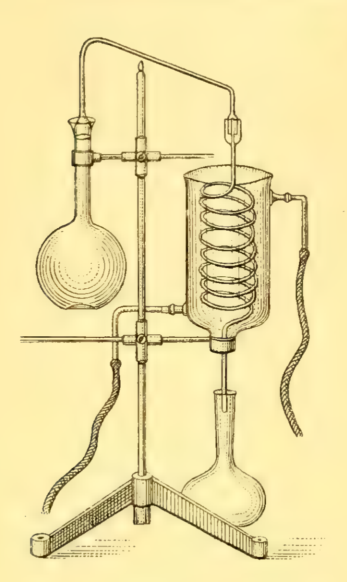


Fig. 12. Kühler für Verwendung von Eis oder Kältemischungen.

Für feinere Untersuchungen muſs man bei Destillationen durchaus höhere Apparate, als es Retorten und gewöhnliche Rundkolben sind, anwenden, um nicht durch den teilweise mit übergerissenen Inhalt des zu Destillierenden zu Irrtümern veranlaſst zu werden. Einen der seltsamsten Fälle auf diesem Gebiete, von höchstem wissenschaftlichem Interesse, hat wohl Berzelius[1] im Jahre 1830 aufgeklärt.

Gmelin verteidigte damals noch die Ansicht derer, welche die Milchsäure entschieden für Essigsäure hielten, die durch Destillation mit Wasser ganz gereinigt werden könne, indem sie auf diesem Wege in letztere übergehe. Scheele hatte 1780 überhaupt zuerst behauptet, daſs in der sauren Milch, deren Sauerwerden man bis dahin auf Essigsäurebildung zurückgeführt hatte, eine besondere Säure, eben die Milchsäure, sich bilde. Gmelin sah in der Milchsäure eine mit einem tierischen Stoff verbundene Essigsäure, und was ihn hauptsächlich zu seiner Annahme veranlaſste, war, daſs er bei der Destillation milchsäurehaltiger Flüssigkeiten ein Destillat bekam, welches Lakmuspapier schwach rötete, und nach Zusatz von Barythydrat abgedunstet, schlieſslich ein Häutchen hinterlieſs, aus dem Schwefelsäure den Geruch nach Essigsäure entwickelte. Berzelius wiederholte die Versuche, kam auch zum gleichen Resultate wie Gmelin, nur fand er, daſs der Geruch von Spuren Salzsäure. nicht Essigsäure herrührte, welche Salzsäure der nicht völlig von dieser freien Milchsäure entstammte. Zur Entscheidung der Streitfrage vermischte er alsdann milchsaures Kalium mit Weinsäure in geringem Überschuſs und destillierte das Gemenge mit aller Vorsicht, bis etwa $^9/_{10}$ übergegangen waren. Das Destillat, darauf abgedunstet, gab etwas Milchsäure, und während des völligen Eintrocknens erschienen Krystalle, die bei der Auflösung in Alkohol eine Spur von saurem weinsaurem Kalium zurücklieſsen.

Hieraus geht, wie Berzelius sagt, hervor, wie selten es bei einem so niedrigen Destillationsapparat, wie es eine Glasretorte ist, ganz zu verhindern gelingt, daſs eine Portion des feinen Nebels, der aus dem Springen der Bläschen beim Kochen entsteht, mit den Wasserdämpfen in den Retortenhals und von da ins Destillat übergerissen wird. Erst beim Umdestillieren verlor dann sein Destillat jede Spur von Säure und Kaliumbitartrat, was nicht hätte geschehen können, wenn in ihm Essigsäure vorhanden gewesen wäre, womit er gezeigt hatte, daſs Milchsäure durch Destillieren nicht in Essigsäure übergehen kann.

---

[1] *Poggendorf. Ann.* 19. 26.

Fraktionierte Destillation.

Bei fast allen Destillationen ist es nötig, die Temperatur des über der siedenden Flüssigkeit befindlichen Dampfes zu wissen, und alle Siedepunktsangaben beziehen sich, falls nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt ist, hierauf. Daraus folgt, dafs man Thermometer stets so im Destillationsapparat zu befestigen hat, dafs sie sich einige Centimeter über der siedenden Flüssigkeit befinden.

Unter einer fraktionierten Destillation versteht man nun eine solche, bei der immer diejenigen Teile des Destillats getrennt aufgefangen werden, während deren Übergehens das Thermometer gar nicht oder nur innerhalb sehr geringer Grenzen geschwankt hat. Durch genügend oft wiederholte Destillation dieser Teile gelangt man schliefslich zu einem Produkt, welches, während das Thermometer längere Zeit nicht mehr oder kaum seinen Stand änderte, überging. Man ist dann, abgesehen von verschwindend wenigen Ausnahmen, durch die fraktionierte Destillation zu einem chemisch reinen Destillat gelangt.

Thermometer werden sehr häufig zerbrechen, wenn man sie direkt durch Korke oder Kautschukstopfen schiebt, und noch öfter wird dieses eintreten, wenn man sie nach der Benutzung aus denselben herausziehen will. Um dieses unangenehme Vorkommnis zu vermeiden, bedient man sich einer an die Stopfbüchsen der Maschinen erinnernden Vorrichtung.

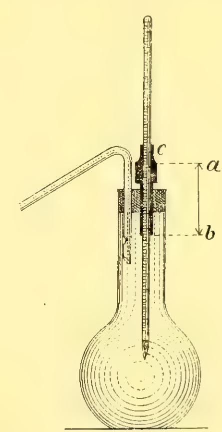


Fig. 13. Befestiger von Thermometern im Stopfen.

Durch den Stopfen geht eine Glasröhre *a b*, weit genug, um das Thermometer durch sie durchführen zu können. Über das äufsere Ende dieses Rohres zieht man ein nicht zu weites Stück Gummischlauch *c*, welches nach dem Durchschieben des Thermometers es nunmehr festhält. Mit dieser Vorrichtung kann man nach vollständiger Montierung der Apparate das Thermometer leicht in dieselben einführen und ebenso leicht nach beendeter Operation aus ihnen wieder entfernen.

Hat man komplizierte Destillationsapparate zusammengesetzt, an denen sich schliefslich eine oder mehrere Stellen als nicht ganz dicht erweisen, so kann man sich so helfen, dafs man mittels der Luftpumpe durch den ganzen Apparat einen schwachen Luftstrom saugt, durch den dann das Austreten von Dämpfen aus ihm zur Unmöglichkeit wird.

Wenn es sich irgendwie erreichen läfst, nimmt man die Siedepunktsbestimmungen der destillierenden Flüssigkeiten so vor, dafs sich das Thermometer bis zur angezeigten Temperatur im Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet, indem man Kölbchen mit genügend hoch angeschmolzenem seitlichen Rohr benutzt. Das läfst sich aber nur in den wenigsten Fällen bewerkstelligen; meist wird ein Teil des Thermometers aus dem Dampfe herausragen, und dann ist es nötig, für diesen Teil eine Korrektur anzubringen.

v. Baeyer[1] hat den ausgezeichneten Vorschlag gemacht, diese Korrektur so vorzunehmen, dafs man eine Flüssigkeit von ähnlichem, aber genau bekanntem Siedepunkt, in demselben Apparat destilliert. Man eleminiert auf diese Weise nicht nur die Fehler des Thermometers, sondern auch den Einflufs des Barometerstandes. Es wäre wünschenswert, dafs Sammlungen derartiger Flüssigkeiten zu kaufen wären, wie man z. B. Härteskalen kauft.

Nach Kopp[2] verfährt man zur Feststellung der nötigen Korrektur folgendermafsen: In den Tubulus der Retorte, in welcher die Flüssigkeit erhitzt werden soll, setzt man vermittelst eines durchbohrten Korkes das Thermometer ein und notiert die Stelle der Thermometerskala während des Destillierens. Ein zweites mittels eines Stativs verschiebbares Thermometer bringt man mit seiner Kugel dicht an die Röhre des eingesetzten Thermometers an die Mitte des Quecksilberfadens, welcher bei der Siedepunktsbestimmung in der Thermometerröhre über den Kork herausragt. Zweckmäfsig ist es noch, durch einen horizontalen Schirm dicht über dem Kork den Einflufs der Flamme auf die den herausragenden Quecksilberfaden umgebende Luft zu vermindern. Der korrigierte Siedepunkt ist dann gleich $T + N(T - t)\ 0{,}000154$, wo T der direkt abgelesene Siedepunkt, t die Temperatur des Hilfsthermometers und N die Länge des herausragenden Quecksilberfadens von der Mitte des Korkes bis zu T ist.

Der Siedepunkt jeder Flüssigkeit hängt aber auch von dem auf ihr lastenden Atmosphärendruck ab. Nach Landolt[3] ermäfsigt er sich in der Nähe des Normalbarometerstandes für je 1 mm Minderdruck um 0,043°. Zur Zeit ist es mit Unrecht Gebrauch anzugeben, bei welchem Luftdruck der betreffende Siedepunkt bestimmt ist, statt ihn auf den Normaldruck umzurechnen.

Städel und Hahn[4] haben einen Apparat konstruiert, welcher es gestattet, Destillationen und Siedepunktsbestimmungen bei beliebig variiertem Luftdruck auszuführen. Bei der Seltenheit derartiger Bestimmungen, abgesehen von den Destillationen im stark luftverdünnten Raume, die weiterhin zu besprechen sind, soll hier nur auf den Apparat hingewiesen werden. Die Angriffe,[5] welche er erfahren hat, haben sie als unberechtigt zurückgewiesen; doch hat Schumann[6] später noch Verbesserungen desselben angegeben.

Thermometer.

Betreffs der Thermometer ist etwa folgendes hier von Interesse. Zincke[7] hat zuerst zwecks leichterer Handhabung für höher siedende Flüssigkeiten Thermometer zur Benutzung empfohlen, bei denen die dicht über der Kugel beginnende Graduierung bereits 100° zeigt, wodurch, ohne die Thermometer gar zu lang zu machen, die einzelnen Grade nicht zu nahe aneinander fallen.

Gräbe[8] hat dann kurze Thermometer zu verwenden vorgeschlagen, deren Quecksilberfaden ganz von Dampf umgeben ist, bezw. nur wenig aus diesem herausragt, so dafs ihr Fehler äufserst gering wird. Mit jedem beliebigen Thermometer kann man dann auch die korrigierten Siedepunkte erhalten, wenn man es mit vier genau kontrollierten vergleicht, von denen das erste bis 100° ausreicht, bei dem zweiten der tiefste Punkt bei 100°, bei dem dritten bei 216—218° (Siedepunkt des Naphtalins), bei dem vierten bei

[1] *B.* 26. 233. — [2] *Ann.* 94. 263. — [3] *Ann. Suppl.* 6. 175. — [4] *Ann.* 195. 218. [5] *B.* 13. 839. — [6] *Poggend. Ann.* 212. 44. — [7] *Ann.* 161. 95. — [8] *Ann.* 238. 320.

304—306° (Siedepunkt des Benzophenons) liegt. Die Vergleichung ist natürlich unter möglichst ähnlichen Bedingungen vorzunehmen.

Anschütz (Destillation unter vermindertem Druck, Bonn 1887. 16) teilt mit, dafs er zur Erzielung einer noch gröfseren Genauigkeit die Thermometerskala auf sieben kurze Thermometer verteilt habe, deren Grade noch in Fünftel geteilt sind, wodurch das Herausragen des Quecksilberfadens aus dem Dampfe siedender Flüssigkeiten wohl immer vermieden werden kann. Solche Thermometerreihen sind von gröfseren Apparatenhandlungen käuflich zu beziehen.

Wir kommen nunmehr zu jenen seit dem Jahre 1890 erfolgreich durchgeführten Bestrebungen, Quecksilberthermometer auch oberhalb des Siedepunkts des Quecksilbers, also oberhalb 360°, noch in gewöhnlicher Weise verwendbar zu machen, und wollen bei diesen Mitteilungen den Angaben Mahlkes[1] folgen.

Thermometer gewöhnlicher Konstruktion, bei denen sich doch in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers ein Vakuum befindet, sind nach ihm nur für Temperaturen bis etwa 300° brauchbar, weil das Quecksilber, wenn man sie noch höher erhitzt, in ihnen ins Sieden gerät. Steht das Quecksilber in der Kapillare aber unter Druck, so tritt das Sieden erst bei höherer Temperatur ein, und die Grenze für die Gebrauchsfähigkeit dieser Instrumente kann auf diese Weise erweitert werden. So sind seit dem Jahre 1890 auf Anregung der physikalisch-technischen Reichsanstalt Thermometer aus dem Jenenser Glase 16^{III} hergestellt worden, die bis zur Erweichungstemperatur dieser Glasart, 450°, zuverläfsige Angaben liefern. Sie wurden in der Weise hergestellt, dafs der Raum in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers mit Stickstoff unter gewöhnlichem Atmosphärendruck gefüllt, und die Gröfse dieses Raumes genau so bemessen wurde, dafs beim Erhitzen der Thermometer das emporsteigende Quecksilber den darüber befindlichen Stickstoff so weit komprimierte, um durch den so entstehenden Druck bei 450° noch am Sieden verhindert zu werden.

Bei Anfertigung von Instrumenten für noch höhere Temperaturen mufs man aber den Stickstoff unter einem gröfseren als dem einfachen Atmosphärendruck einführen. Ein Verfahren hierzu ist von Schott[2] angegeben worden. Ein neu hergestelltes Jenenser Glas mit der Bezeichnung 59^{III} gab hierzu die Anregung. Diese Glasart, ein Borosilikatglas, eignet sich ihrer geringen thermischen Nachwirkung wegen besonders zu thermometrischen Zwecken und besitzt überdies eine Erweichungstemperatur, welche um 100° höher liegt, als bei dem Glase 16^{III}.

Aus diesem Glase lassen sich also Thermometer anfertigen, die noch in Temperaturen bis zu 550° Verwendung finden können. In solchen besitzt jedoch das Quecksilber eine Spannung von mehr als 17 Atmosphären, so dafs man genötigt ist, den Raum in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers unter einem Druck von nahezu 20 Atmosphären mit einem gegen das Quecksilber indifferenten Gase zu füllen, um sein Sieden zu verhindern. Am einfachsten geschieht dies vermittelst flüssiger Kohlensäure, welche nicht nur ein an sich geeignetes Gas ist, sondern zugleich auch bei seiner Entnahme aus Stahlflaschen den Druck in mehr als ausreichendem Mafse liefert. Unter Benutzung

---

[1] *B.* 26. 1815. — [2] *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 1891. 330.

dieses Hilfsmittels ist es möglich, derartige Thermometer ohne Aufwand grofser Mittel und deswegen zu einem verhältnismäfsig billigen Preise zu liefern. Auf diese Weise wurden in der Reichsanstalt Instrumente hergestellt, die an Zuverlässigkeit ihrer Angaben gewöhnlichen Thermometern in keiner Weise nachstehen, selbst wenn sie bis 550° erhitzt werden. Erst beim Erhitzen darüber hinaus, bis gegen 560°, wurden die Gefäfse derselben so weich, dafs sie durch den inneren Druck erweitert und so ihre Nullpunkte um wesentliche Beträge erniedrigt wurden.

Beim Gebrauche solcher Thermometer in den höchsten für diese zulässigen Temperaturen stellt sich jedoch auch hier wieder jener erwähnte Übelstand ein, welcher der Abhilfe bedarf. Man ist zum Zwecke der Ablesung genötigt, einen Teil des Quecksilberfadens aus dem Temperaturbad herausragen zu lassen. Der Faden besitzt also nicht die gleiche Temperatur wie das Gefäfs des Thermometers, und dieser Umstand macht eine Korrektur der Angabe des Instruments nötig, welche bei den in Frage kommenden Temperaturen bis 40° betragen kann.

Zu ähnlichen Resultaten wie hier MAHLKE kamen auch MEYER und GOLDSCHMIDT,[1] die ein sehr einfaches Luftthermometer, welches bei chemischen Arbeiten zur Verwendung kommen kann, angegeben haben, indem sie fanden, dafs solche neueren unter Druck gefüllten Quecksilberthermometer bei Temperaturen von über 400° eine Korrektion von 29° nötig machten.

Die Verhältnisse, unter denen sich der herausragende Faden befindet, sind nun äufserst wechselnde, so dafs die für diese Korrektion aufgestellten älteren Formeln nicht allgemein giltige Werte liefern und nach Anwendung derselben noch Fehler bis zur Hälfte der gesamten Korrektion verbleiben können. Selbst wenn man diese dadurch zu bestimmen sucht, dafs man in der Mitte des herausragenden Teils des Quecksilberfadens ein Hilfsthermometer anbringt, verbleiben noch nennenswerte Fehler, da einmal das zweite Thermometer nur ausnahmsweise die mittlere Temperatur des ersten anzeigen wird, und zweitens die Stelle, von der ab der Faden eine andere Temperatur als das Gefäfs besitzt, selten genau bestimmt werden kann.

Beide Fehlerquellen kann man nun durch Anwendung eines von MAHLKE[2] angegebenen Hilfsinstruments vermeiden, das die gesuchte Korrektion unmittelbar abzulesen gestattet. Dasselbe besteht in einem Thermometer, welches aus zwei Kapillaren, einer weiteren und einer engeren, zusammengesetzt ist. Die weitere bildet das Gefäfs des Thermometers, so dafs dieses sich von einem gewöhnlichen Thermometer dadurch unterscheidet, dafs bei ihm das Gefäfs zu einem Faden in die Länge gezogen ist. An der engeren Kapillare ist die Skala anzubringen, neben welcher man eine Hilfsskala zum unmittelbaren Ablesen der gesuchten Korrektion auftragen kann.

Der Gebrauch des Instrumentes, das er „Fadenthermometer" genannt hat, gestaltet sich folgendermafsen. Man bringt es neben dem eigentlichen Thermometer so an, dafs die Einschnürungsstelle, wo die weitere Kapillare in die engere übergeht, sich etwas unterhalb der Kuppe am Faden des Thermometers befindet. Das Gefäfs des Fadenthermometers mufs so lang sein, dafs sein unteres Ende alsdann noch bis in das Temperaturbad hineinreicht. Zeigt nun das Thermometer unter diesen Umständen die Temperatur T^1 an,

[1] *B.* 15. 141. — [2] *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 1893. 58.

das Fadenthermometer aber t^1, so ist die gesuchte Korrektion $(T^1 - t^1)\frac{r}{L}$, wo r die Länge vom Gefäſse des Hilfsinstruments in Graden des Thermometers bedeutet und $L = n + T^1 - r$ ist, wenn $\frac{1}{n}\left(= \frac{1}{6080}\right)$ den relativen Ausdehnungskoëffizienten des Quecksilbers im Glase 59^{III} bezeichnet.

Die Gröſse $\frac{r}{L}$ ist innerhalb weiterer Temperaturintervalle nahezu konstant, so daſs auch die gesuchte Korrektion nahezu proportional der Differenz $(T^1 - t^1)$ wird. Trägt man also die Gröſse $\frac{L}{r}$ neben der Skala des Fadenthermometers, ausgedrückt in Graden desselben, vom Nullpunkt an fortlaufend auf, und bezeichnet die Striche der Teilung fortlaufend mit den Ziffern 0, 1, 2 . . . ., so ist die Korrektion in dieser direkt ablesbar. Man hat nur in der Temperaturteilung die Differenz $(T^1 - t^1)$ der Ablesungen beider Instrumente aufzusuchen, dann giebt der nebenstehende Wert der Hilfsteilung die gesuchte Gröſse. Bei Benutzung eines solchen Hilfsinstruments gestaltet sich somit die Bestimmung der Korrektion für den herausragenden Teil zu einer fast mühelosen.

In ganz anderer Weise, nämlich unter Verzicht auf Quecksilber, haben Baly und Chorley[1] ein für hohe Temperaturen brauchbares Thermometer von der Form des althergebrachten Instruments konstruiert. Sie verwenden nämlich an Stelle des Quecksilbers die flüssige Natriumkaliumlegierung.

Der Siedepunkt dieser Legierung liegt gegen 700°, der Gefrierpunkt bei — 8°, so daſs das Instrument bis zu 650° hin brauchbar ist. Bequemlichkeitshalber wird es erst von 200° an graduiert, und überschreitet so die gewöhnliche Gröſse nicht. Es ist aus „Resistenzglas“ gefertigt, welches Rotglut erträgt, und kann von der Firma Baird und Tatlock, Cross Street, Hatton Garden, London, bezogen werden.

Der Raum oberhalb der Legierung ist mit reinem Stickstoff gefüllt, der auf solchen Druck eingestellt ist, daſs, wenn das Gefäſs glühend und daher etwas weich wird, der Druck im Innern gleich dem Atmosphärendruck ist.

Wegen einer bei höherer Temperatur zwischen der Legierung und dem Glase eintretenden Reaktion färbt sich das Thermometergefäſs dunkelbraun. Die Reaktion findet aber bereits bei der Verfertigung des Instruments statt, wodurch das Glas vor allen weiteren Einwirkungen geschützt ist. Das Thermometer wird nämlich erst graduiert, nachdem es 30 Stunden bei Glühhitze erhalten worden ist. Die eben erwähnte Reaktion ist dann vorüber, und der Zustand des Instruments wird permanent.

Die Graduierung soll sehr genau sein, indem die höheren Punkte durch Eintauchen in die Dämpfe von siedendem Schwefel und anderen Substanzen bestimmt werden. Nur das Gefäſs und 9 cm der Röhre werden erhitzt, da der Ausdehnungscoëfficient der Legierung mit der Temperatur wächst und in dieser Weise die Fehler des herausragenden Fadens kompensiert. Die Teilung fällt also überall äquidistant aus.

---

[1] *B.* 27. 470.

Die neueren elektrischen Thermometer sind zur Bestimmung hoher Temperaturen ebenfalls sehr bequem verwendbar. Sie kommen zumal für explosive Substanzen in Betracht, da die abzulesende Skala in beliebiger Entfernung aufgestellt werden kann.

Fraktionierte Destillation mit Kolonnenaufsätzen (Siederöhren).

Die fraktionierte Destillation,[1]) d. h. also die Trennung von unzersetzt flüchtigen flüssigen Gemischen mit Hilfe der verschiedenen Siedepunkte der in ihnen enthaltenen chemischen Individuen läſst sich durch gewisse Vorrichtungen unterstützen, welche den Kolonnenapparaten der Groſsindustrie nachgebildet sind. Häufig ist die Trennung überhaupt nur auf diesem Wege zu erreichen.[2]

Auf Veranlassung von V. Meyer hat schon im Jahre 1884 Kreis[3] die besten der damals bereits vorgeschlagenen Apparate auf ihre Wirksamkeit geprüft und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Am besten bewährten sich für fraktionierte Destillation von Substanzen mit dem Siedepunkt gegen 100^0 der Linnemannsche Drahtnetzaufsatz und die Hempelsche Siederöhre. Den le Bel-Henningerschen Apparat, welcher den Linnemannschen durch seitlich angebrachte Abfluſsröhren zu verbessern trachtet, erklärt er für zu kompliziert und in nichts dem ursprünglichen überlegen, denn es sei durchaus kein Fehler desselben, daſs man das Sieden öfters unterbrechen müsse, weil die Platindrahtnetze sich mit Flüssigkeit füllen. Durch diesen öfteren Stillstand der Destillation wird nämlich der leichter flüchtige Bestandteil sozusagen abgeblasen, und man erreicht rascher eine Trennung.

Die Hempelsche Vorrichtung besteht aus einer Röhre, die mit Glasperlen gefüllt ist, und verdient, weil sie leicht herzustellen und ganz aus Glas besteht, vielleicht noch den Vorzug vor dem Linnemannschen Aufsatz. Mit dieser Methode erreicht man durch eine Destillation ein Resultat, zu dem man bei Anwendung eines Kolbens ohne Aufsatz zwölf Destillationen braucht.

2. Bei Anwendung des Wurtzschen Glaskugelaufsatzes erreicht man mit sechs Destillationen ebenso viel, wie bei Destillationen aus dem Kolben ohne Aufsatz mit zwölf Destillationen. Die Wirkung des Wurtzschen Aufsatzes wird nicht verändert, wenn man statt zwei vier Kugeln anwendet, oder die Röhre den vier Kugeln entsprechend erweitert.

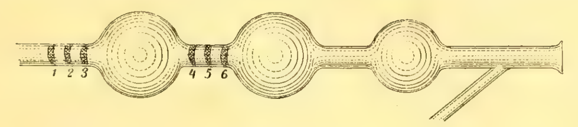
3. Auch für hochsiedende Körper ist die Destillation aus einem Kolben mit Kugelaufsatz wesentlich besser, als aus einem Kolben mit verlängertem Hals.

Für geringe Substanzmengen oder solche Körper, welche Kork, Kautschuk etc. angreifen, soll man nach Hantzsch,[4] statt einen besonderen Glasperlenaufsatz auf die Fraktionierkölbchen aufzusetzen, die Glasperten direkt in den entsprechend verlängerten und verdickten Hals eines solchen füllen und

[1]) Manche nennen sie jetzt gebrochene Destillation. Da wäre es aber wohl richtiger, sie „gebrochenes Überziehen" zu nennen, welch letzteres Wort in den neueren Gesetzen, in denen das Wort Destillation gebraucht wird, an seine Stelle getreten ist.

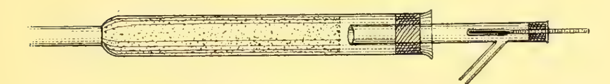
[2] *B.* 22. 607. — [3] *Ann.* 224. 268. — [4] *Ann.* 249. 57.

das Hinunterfallen durch ein bis über den Bauch des Kölbchens eingeführtes Platin- oder Nickeldrahtnetz verhindern. Auch sonst findet man öfter in der Litteratur die Ansicht ausgesprochen, dafs Kolben mit längerem, kugelförmig aufgeblasenem Hals solchen mit aufgesetzten Kugeln vorzuziehen seien.

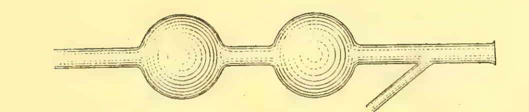


LINNEMANN.
(*1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *6* sind kleine Körbchen aus Platindraht.)

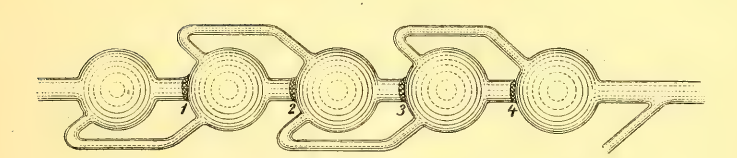
Die Füllung besteht aus Glasperlen.



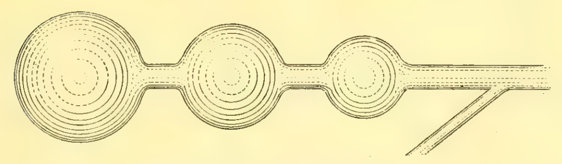
HEMPEL.



WURTZ.



LE BEL-HENNINGER.
(*1*, *2*, *3*, *4* sind kleine Körbchen aus Platindraht.)



Kolben mit Kugelfortsatz.

Fig. 14.

Diese zahlreichen, schon vor 15 Jahren im Gebruch gewesenen Kolonnenaufsätze haben aber nicht allen Ansprüchen zu genügen vermocht. Es hat sich schliefslich ergeben, dafs ein feineres Fraktionieren nur möglich ist, wenn die Kolonne sich nicht in freier Luft befindet, sondern auch ihrerseits auf einer bestimmten Temperatur gehalten wird. Vier nach diesem Prinzip

konstruierte Apparate reihen wir hier nunmehr an, indem entsprechend der vorliegenden Aufgabe bald der eine, bald der andere vorzuziehen sein, und der von EKENBERG wohl auch besonders hoch gestellten Ansprüchen genügen wird.

WINSSINGER[1] erwärmt nur das Innere der Kolonne, läfst dagegen ihre Aufsenseite ungeschützt. Seinen Zweck erreicht er dadurch, dafs er in das Innere der Kolonne ein unten geschlossenes Rohr hineinragen läfst, durch das während der Destillation Wasser oder Quecksilber in einem sehr langsamen, durch einen Hahn regulierten Strome zirkuliert. Wasser wird bei den unter 100°, Quecksilber bei den höher siedenden Flüssigkeiten verwendet. Die kleinste Abänderung der durchfliefsenden Menge veranlafst sofort ein Steigen oder Fallen des Thermometers, und durch passende Regulierung des Zuflusses soll mit voller Sicherheit die Scheidung der Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur zu erreichen sein. Aber der Mangel der äufseren Umhüllung wird sich doch störend erweisen müssen, und so erklärt es sich, dafs nach CLAUDON[2] nicht nur das Umwickeln des inneren Rohrs mit Drahtnetz die Wirksamkeit des Apparats erhöht, sondern dafs er bei seiner Anwendung stets vor äufserem Luftzug geschützt aufzustellen ist.

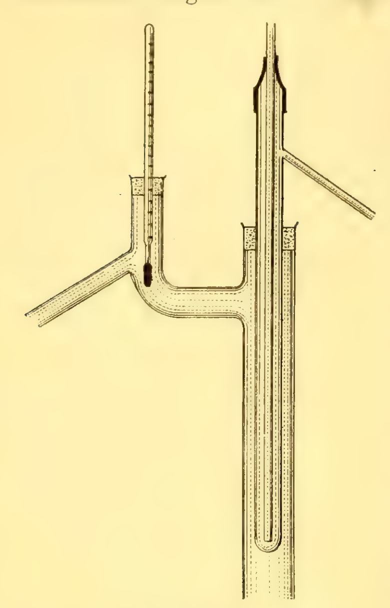


Fig. 15. WINSSINGERS Fractioniervorrichtung.

Wir schliefsen hieran das neue 1886 angegebene HEMPELsche Siederohr,[3] welches die Rektifikation, wie sie LINNEMANN anstrebt, mit der Dephlegmation des WINSSINGERschen Apparats zu vereinigen bezweckt. Die zu scheidenden Dämpfe durchströmen den mit Glasperlen gefüllten Rohrteil *A*, in welchem sie durch die *B* durchfliefsende Flüssigkeit teilweise verdichtet und beim Zurückfliefsen über die Glasperlen durch die entgegenkommenden Dämpfe rektifiziert werden. Die Dephlegmierflüssigkeit tritt bei *a* in *B* ein, und wird über *b* bei *c* abgeführt. Diese Stromrichtung verursacht, dafs sich unten in *B* wärmere Flüssigkeitsschichten befinden als oben. Dadurch soll man eine bedeutend bessere Abscheidung der schwerer flüchtigen Bestandteile des Dampfes erreichen, da die rektifizierende Wirkung des Dampfstroms noch dadurch unterstützt wird, dafs die an den Flächen von *A* herabfliefsende Flüssigkeit von kälteren auf wärmere Stellen stöfst.

Das Siederohr eignet sich nach HEMPEL ganz besonders für die Trennung von Flüssigkeitsmischungen, die unter 100° versieden, da man in diesem Falle als Dephlegmierflüssigkeit das aus dem Kühler austretende Wasser benutzen kann. Man verbindet einfach den oberen Ablauf des Kühlers mittels Gummischlauch mit *a*. Das Dephlegmierwasser läfst sich dann leicht durch

[1] *B.* 16. 2642. — [2] *B. Par.* 42. 613. — [3] *Ch. Z.* 10. 371.

Vermehren oder Vermindern des Zuflusses in den Kühler auf die nötige Temperatur bringen. Doch kann man die Vorrichtung auch für alle anderen Flüssigkeitsgemische benutzen, wenn man für eine geeignete Dephlegmierflüssigkeit (Amylalkohol, Glycerin u. a.) Sorge trägt.

Die Wahl der Glasperlen ist für die Brauchbarkeit der Vorrichtung sehr wesentlich. Für leichtbewegliche Flüssigkeiten wählt man Perlen von 4—5 mm Durchmesser, für schwer siedende und ölige solche von 6—7 mm und mehr. Das Platinnetz *P* muſs weitmaschig sein.

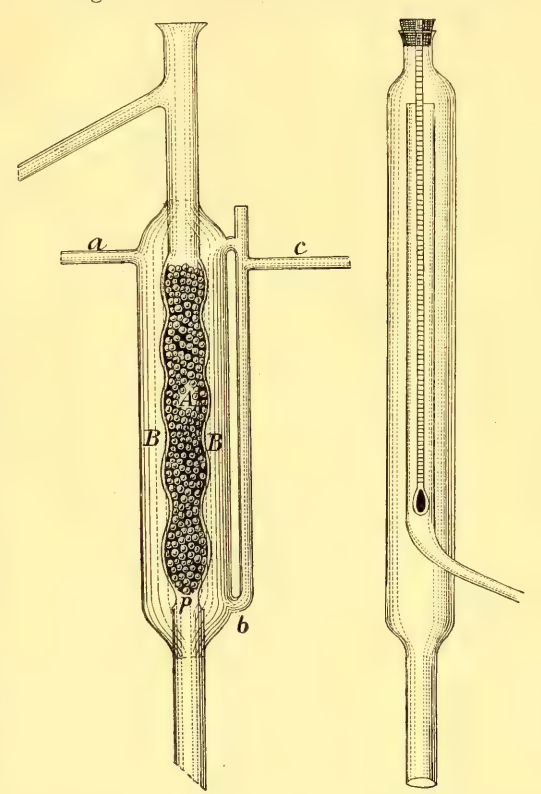


Fig. 16. Hempels neues Siederohr. Fig. 17. Kahlbaums Siederohr.

Kahlbaum[1] hat dann im Jahre 1896 wiederum darauf hingewiesen, daſs bei jeder einigermaſsen genauen Siedepunktsbestimmung die Anwendung eines doppelten Dampfmantels nötig ist. Er verwendet als diesen Mantel den Dampf der siedenden Flüssigkeit selbst. Das Besondere an seinem „Normalsiederohr" ist, daſs nicht das die Dämpfe zuführende, sondern das zum Kühler führende Rohr die Thermometerkugel umschlieſst. Bei solcher Anordnung können auch bei heftigem Kochen niemals Teilchen der siedenden Flüssigkeit an das seiner ganzen Länge nach von Dampf umspülte Thermometer gelangen. Das Prinzip eines doppelten Dampfmantels ist voll gewahrt, und da das innere Rohr frei hineinragt, ist eine zu starke zum Zerspringen führende Spannung im Glase mit ihren unangenehmen Folgen nicht zu befürchten. Ein weiterer Vorteil ist, daſs die mit dem Kork in Berührung gekommene Flüssigkeit an den äuſseren Wandungen in den Siedekolben zurückflieſst und nicht in die Vorlage gelangt.

Ekenberg[2] fand schon im Jahre 1892, daſs für Flüssigkeiten mit einem höheren Siedepunkt als dem des Wassers, z. B. für 100—250° recht passende Apparate noch nicht konstruiert waren. Es sei zwar nicht unmöglich, z. B. le Bels Kugelrohr in ein bis auf die gewünschte Temperatur erhitztes Luftbad einzuschlieſsen; der Apparat würde dadurch aber sehr kompliziert, und es mache groſse Schwierigkeiten, die Temperatur genügend zu regulieren und

[1] *B.* 29. 71. — [2] *Ch. Z.* 16. 958.

konstant zu erhalten. Deshalb werden gewöhnlich für Flüssigkeiten mit einem höheren Siedepunkte ihm zufolge die einfachen Kolben mit seitlichem Ableitungsrohr benutzt. Wer aber mit diesen Kolben gearbeitet hat, werde wohl erfahren haben, daſs es groſse Schwierigkeiten bereitet, übereinstimmende Resultate bei Kontrolldestillationen zu erhalten, auch wenn dieselben Kolben und dieselbe Flüssigkeitsmenge benutzt werden. Dieses beruhe darauf, daſs die Dämpfe einen nicht hinreichenden Weg zu passieren haben, um geschieden zu werden. Seinen Versuchen gemäſs muſs der Kolbenhals hierzu

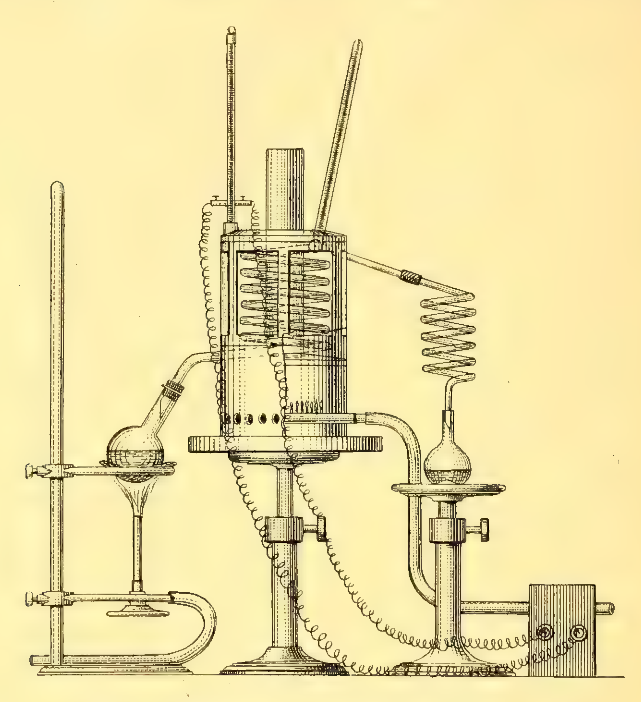


Fig. 18. Siedepunktsbestimmung nach Ekenberg.

mindestens 25 cm lang sein. In diesem Falle geht aber die Destillation sehr langsam, besonders bei Fraktionen mit höheren Siedepunkten, und eine bedeutende Menge Flüssigkeitsteilchen werde trotzdem mitgerissen.

Wenn man diesen langen Kolbenhals durch ein schräg liegendes Rohr von ca. 4 bis 5 mm Durchmesser und 90 cm Länge ersetzt, welche Dimensionen empirisch gefunden sind — durch Kochversuche mit Flüssigkeiten, denen nicht flüchtige und somit nicht verdampfende Farbstoffe zugesetzt waren — und dieses Rohr in einem Luftbade von bestimmter Temperatur erhitzt, so zeigt sich, daſs von den Flüssigkeitspartikeln nichts mitgerissen wird. Das Rohr wird in so schräger Lage gehalten, daſs alles, was bei der bestimmten Temperatur kondensiert wird, zurückläuft. Bei konstanter Temperatur im Luftbade wirkt dann dieses lange Rohr auf die Dämpfe vollkommen scheidend. Die Konstruktion des Ekenbergschen Apparats ergiebt sich aus nebenstehender Abbildung.

Das Rohr ist hier als Spirale geformt, mit einem am höchsten Punkte desselben, eingeschliffenen Thermometer. Die Glasspirale ist in einem Luftbade eingeschlossen, dessen oberer Teil aus in Rahmen eingefafsten Glimmerscheiben besteht, sodafs man die Destillation kontrollieren kann. Die Temperatur wird durch einen elektrischen Thermoregulator in Verbindung mit einem STAHLschen Kontaktthermometer reguliert. Auch durch teilweises Zuschliefsen des Glasschornsteins kann die Temperatur reguliert werden. Oben hat der Apparat keine Öffnung. Die aufsteigenden warmen Dämpfe müssen vor dem Austritt den unteren Rand des Glascylinders passieren. Dadurch wird es möglich, die Temperatur im Wärmespeicher bis auf 0,2 ° zu regulieren. Zwischen dem oberen und unteren Teile des Luftbades findet sich höchstens eine Differenz von 0,5 °. So lange die Destillation dauert, soll das Kochen im Kolben genügend rasch sein, damit sich innen etwas von höheren Fraktionen kondensiert und in einem gleichlaufenden Strome zurückfliefst.

Für die mit dem Apparat erreichbaren Resultate sei folgendes Beispiel angeführt. 150 g Terpentinöl wurden in einem langsamen Kohlensäurestrom, um Oxydation zu verhindern, fraktioniert und es wurden bei der Destillation *A* und der Kontrolldestillation *B* erhalten.

	Fraktionen *A*	Fraktionen *B*
Bis 130 °	3,19 g = 2,13 Proz.	3,13 g = 2,09 Proz.
Bis 156,5 °	nichts	nichts
Bei 156,5 — 157	132,42 = 88,28 „	131,90 = 87,94 „
Bis 168	nichts	nichts
Bei 168 — 168,5	2,25 = 1,50 „	3,07 = 2,04 „ u. s. w.

Rückflufskühler.

Sind Substanzen längere Zeit zu erhitzen, die selbst oder von denen auch nur ein Teil flüchtig ist, so nimmt man das Sieden in einem Kolben oder einer Retorte vor, welche mit einem Kühler so verbunden ist, dafs das Verdampfende immer wieder zurückfliefsen mufs. Will man hierbei den Druck im Apparat etwas erhöhen, so verschliefst man das Kühlrohr mit einer abwärts gebogenen Glasröhre, welche man bis zu einer gewissen Tiefe in Quecksilber eintauchen läfst. Handelt es sich darum, festzustellen, ob während des Prozesses aus dem Rückflufskühler Gase entweichen, so verbindet man dessen Ende mit einem mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllten LIEBIGschen Kugelapparat.

Andererseits ist es oft erwünscht, das sich bei einer am Rückflufskühler ausgeführten Operation bildende Wasser, trotz der Gegenwart des Kühlers, zu entfernen. EPHRAIM[1] erreicht das so, dafs er um das Steigrohr ein Bleirohr, durch das Dampf geleitet wird, führt. GABRIEL[2] bog das Ende eines so hergerichteten Luftkühlrohres abwärts, und die Menge des abtropfenden Wassers liefs zugleich erkennen, wie weit die Reaktion gediehen war. In ganz ähnlicher Weise verfährt BISCHOFF, um den bei der am Rückflufskühler ausgeführten Verseifung eines hochsiedenden Esters abgespaltenen, leicht flüchtigen Alkohol sofort aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.[3] Auch arbeitet man

[1] *B.* 24. 1027. — [2] *B.* 18. 3470. — [3] *B.* 21. 2093.

so, daſs man mit dem aufrecht stehenden Rückflüſskühler einen zweiten abwärts gerichteten verbindet und ersteren mit kochendem Wasser gefüllt hält. In einem Patent[1] wird empfohlen, durch die siedende Reaktionsflüssigkeit einen Gasstrom zu leiten, welcher das sich bildende Wasser ununterbrochen mit wegführt, ohne daſs ein Rücktropfen zu befürchten ist.

Figur 19 zeigt die gewöhnliche Art der Montierung eines Rückfluſskühlers. Sind aber Kautschuk- oder Korkverbindungen störend, so bedient man sich eines langhalsigen Kolbens mit seitlich angeschmolzenem, genügend langem und weitem Rohr, über das die Kühlröhre direkt geschoben werden kann. Soll auch der Verschluſs des Kolbens weder aus Kautschuk noch aus Kork bestehen, wie es z. B. bei Bromierungen oft genug angebracht ist, so

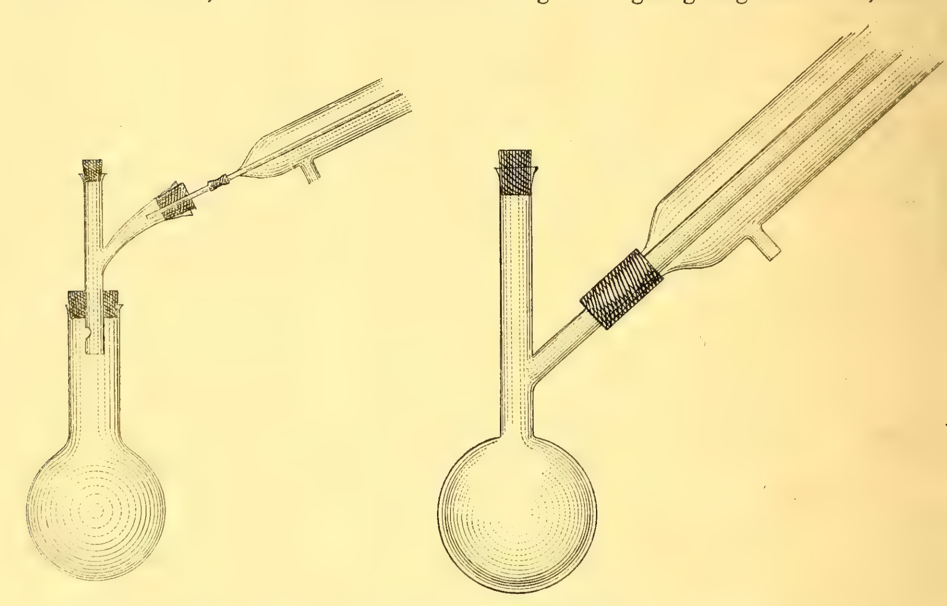


Fig. 19. Kolben mit einem Aufsatz für Rückfluſskühlung zum Einbringen auch von festen Substauzen während des Betriebes.

Fig. 20. Kolben mit Glasstopfen und direct befestigtem Rückflußkühler.

muſs man in seine Öffnung einen Glasstopfen einschleifen lassen. In diesem Falle ist aber der Hals möglichst lang zu wählen, da Schliffstellen beim Anwärmen bekanntlich sehr zum Springen neigen, und nur so ihr nicht zu rasches Anwärmen und zu hohes Erhitzen zu vermeiden sein wird.

Droht sich der Rückfluſskühler durch eine in ihm erstarrende Substanz zu verstopfen, so giebt man ein für diesen Körper geeignetes, genügend leicht flüchtiges Lösungsmittel gleich mit in den Kolben. Gottschalk[2] setzte z. B., als er Pentamethylbenzol mit Salpetersäure oxydierte, um die im Kühler erstarrenden Kohlenwasserstoffe zurückzuwaschen, dem siedenden Gemisch die hierfür nötige Menge Benzol hinzu.

[1] *D. R.-P.* 61 815. — [2] *B.* 20. 3287.

Entwickelt sich während des Siedens am Rückflußkühler ein Gas, oder wird ein Gasstrom durch den Inhalt des Kolbens geleitet, so wird er trotz der besten Kühlung, der Tension der Flüssigkeit entsprechend, etwas von derselben mit fortführen. Leitet man dann den Gasstrom nach seinem Austritt aus dem Kühler nachträglich durch Wasser, so wird dieses den größten Teil des Mitgerissenen zurückhalten. Stellt man beispielsweise Chlorkohlenstoff durch Einleiten von Chlor in siedendes Chloroform im Sonnenlicht dar und leitet das unabsorbiert entweichende Gas durch Wasser, so scheidet sich nach des Verfassers Erfahrungen in diesem allmählich ziemlich viel einer schweren Flüssigkeit, ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ab.

Daß die Menge von verhältnismäßig leichtsiedenden Stoffen, welche selbst ein gekühlter Gasstrom infolge der Tension mitführt, durchaus nicht so unbedeutend ist, wie die meisten anzunehmen geneigt sein werden, geht am besten aus technischen Erfahrungen hervor.

Man verkokt doch heutzutage die Steinkohlen zur Herstellung von Hochofenkoks so, daß die Nebenprodukte, die sich hierbei bilden, aufgefangen werden. Nachdem das entweichende Gas durch Abkühlen vom Theer und Waschen mit Wasser vom Ammoniak befreit ist, saugt man es bei dieser Fabrikation (also abweichend vom Verfahren in den Leuchtgasanstalten), aber noch mittels Exhaustoren durch hochsiedende Theeröle, die ihm hierbei seinen Gehalt an gasförmigem Benzol entziehen, und gewinnt so noch viele hunderttausend Kilo von letzterem, die früher verloren gingen.

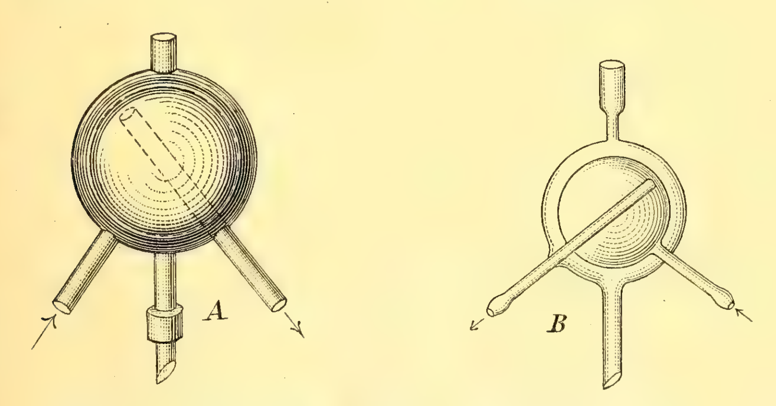


Fig. 21. Kugelkühler nach SOXHLET. *A* aus Metall, *B* aus Glas.

Die infolge ihrer Länge für Rückflußzwecke etwas unbequemen LIEBIGschen Kühler lassen sich durch die recht handlichen SOXHLETschen Kugelkühler ersetzen. Ihre Konstruktion ist die, daß in einer Kugel eine zweite kleinere festgehalten ist, durch welch' letztere ein Strom kalten Wassers geleitet wird. Bei der vorzüglichen Leitungsfähigkeit der Metalle für Wärme erfolgt in *A*, der Abbildung des Metallkühlers, ihr Austausch sehr viel rascher als durch das schlechtleitende Glas der LIEBIGschen Kühler hindurch. Dazu kommt, daß hier auch noch, was bei jenen nicht der Fall ist, die Außenfläche als Luftkühler wirkt. Eine Reihe von Jahren sind sie nur aus Metall angefertigt worden. Doch läßt sie neuerdings ALTMANN, Berlin, auch aus Glas an-

fertigen, und ist *B* die Abbildung eines gläsernen SOXHLETschen Kühlers, der nun auch für Metall angreifende Flüssigkeiten Verwendung finden kann.

Nach VOLHARD[1] ist es zweckmäfsig, für Retorten, welche lange Zeit am Rückflufskühler auf höhere Temperaturen erhitzt werden sollen, Kaliglas zu wählen und deren Bauch, wie es vor den Zeiten der Gasöfen üblich war, mit einer dünnen Schicht von Lehm und Sand zu überziehen. Solche beschlagenen Retorten hat er wochenlang im Gebrauch gehabt, während nacktes Glas, zumal das gewöhnliche Natronglas, selten mehr als eine solche Operation aushält.

Das Beschlagen führt man nach OTTO[2] folgendermafsen aus: Man verreibt Lehm oder mageren Thon mit Wasser, dem ein wenig Soda zugesetzt ist, zu einem zarten Brei und streicht diesen mittels eines Pinsels oder einer Feder auf das Glas. Ist der Anstrich trocken, so wird ein zweiter gemacht, und dies genügt meist, obgleich der Überzug nicht dicker als ein Kartenblatt ist. Beschlägt man die ganze Retorte, so läfst man zwei kleine gegenüberliegende Stellen frei, durch welche man die Vorgänge im Innern beobachten kann.

WINKLER[3] empfiehlt, 3 Teile feingemahlene Chamotte und 1 Teil rohen Thon mit käuflicher Wasserglaslösung anzurühren und diesen Schlicker auf das zu schützende Glas aufzutragen. Nach dem Trocknen auf dem Sandbade wiederholt man auch diesen Anstrich zwei- bis dreimal.

Destillation im Wasserdampfstrom.

Viele Körper, die an und für sich wenig oder kaum unzersetzt flüchtig sind, lassen sich durch einen Strom von Wasserdampf verflüchtigen, eine Methode, die zugleich für zahlreiche Fälle die bequemste Trennung derartiger Körper von ihren Begleitern ermöglicht.

In den einfachsten Fällen verfährt man so, dass man durch die betreffende Flüssigkeit, die man zweckmäfsig selbst im Wasser- oder Sandbade erwärmt, einen Dampfstrom leitet. Unterläfst man das Anwärmen, so kondensiert sich gar zu viel Wasserdampf in ihr.

Auf die Schnelligkeit, mit welcher Substanzen aus ihren Lösungen mit Wasserdampf übergetrieben werden können, mag, ähnlich wie beim Ausschütteln von Flüssigkeiten, die Reaktion und der Salzgehalt der Lösung von weit gröfserem Einflufs sein, als für gewöhnlich angenommen wird. Es ist das ein Punkt, dessen häufigere Beachtung wohl bald Klarheit hierüber herbeiführen könnte. So teilt AUWERS[4] mit, dafs Trimethylbernsteinsäure aus rein wässriger Lösung mit Wasserdämpfen langsam, aus stark schwefelsaurer rasch übergeht, was auch schon KÖNIGS[5] beobachtete.

Den Wasserdampf entwickelt man am besten aus einem metallenen Kessel. Mangels eines solchen nimmt man einen Glaskolben von einem oder zwei Litern Inhalt, füllt ihn halb mit Wasser und giebt nach Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure mehrere Stückchen Zink hinein. Während des Kochens

---

[1] *Ann.* 253. 207. — [2] GRAHAM-OTTO, *Lehrbuch der Chemie.* 4. Aufl. S. 127 u. 385.
[3] *B.* 21. 1971. — [4] *B.* 28. 265. — [5] *B.* 26. 2338.

findet dann eine ganz schwache Wasserstoffentwicklung statt, und man erhält auf diesem Wege einen regelmäfsigen, stofsfreien, lange vorhaltenden Wasserdampfstrom. Unterläfst man die vorgeschlagenen Zusätze, so kocht Wasser in Glasgefäfsen bekanntlich aufserordentlich schlecht, indem es dann sehr stöfst und einen recht ungleichmäfsigen Dampfstrom liefert.

Gröfsere Laboratorien werden sich den Dampfentwickler nach LANDOLT anschaffen. Er ist ein vollständiger kleiner Dampfkessel, der mit Gas geheizt wird. Er liefert den Dampf bis zu einer halben Atmosphäre Überdruck und kann auch sonst zu manchen Zwecken Verwendung finden. Verfasser hat viel mit ihm in zufriedenstellendster Weise gearbeitet. Lieferant für ihn ist z. B. Th. MUENCKE, Berlin.

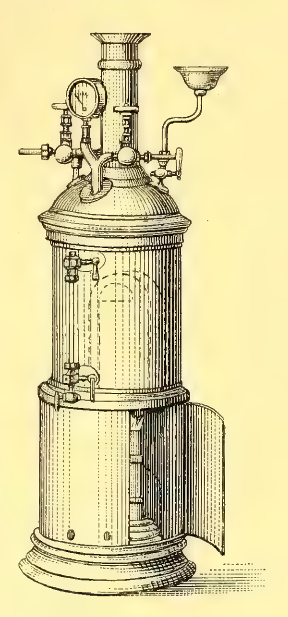


Fig. 22. Dampfentwickler nach LANDOLD.

Sollen sich leicht durch Oxydation färbende Produkte — aromatische Amidoverbindungen z. B. — mit Wasserdämpfen übergetrieben werden, so arbeitet man im Kohlensäurestrom, oder nach BECHHOLD[1] wird es angebracht sein, das zur Dampferzeugung dienende Wasser vorher mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Nach SCHULTZ[2] ist es in manchen Fällen vorteilhaft, um ungefärbte Körper zu erhalten, der zu destillierenden Flüssigkeit Tierkohle zuzusetzen.

Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Beschleunigt wird die Destillation im Wasserdampfstrom, ja in vielen Fällen destillieren die Körper überhaupt nur über, wenn man statt des gewöhnlichen Dampfes diesen in überhitztem Zustande anwendet.

Das zu Destillierende zu erwärmen, ist im allgemeinen in diesem Falle unnötig, da der überhitzte Dampf die Temperatur stets auf dem der gelösten Salzmenge des Kolbeninhalts entsprechenden Siedepunkte erhält. Will man diesen möglichst hoch haben, so giebt man deshalb absichtlich ein indifferentes Salz in die der Verarbeitung zu unterwerfende Flüssigkeit; z. B. geradezu Kochsalz. Der Zusatz speziell von diesem, um die Temperatur der mit Wasserdampf zu behandelnden Flüssigkeit zu erhöhen, scheint in der Industrie der ätherischen Öle[3] eine altgeübte Praxis zu sein.

Verfasser bewirkt die Überhitzung so, dafs er den Wasserdampf durch eine kupferne Spirale (Fig. 23) von ca. zehn Windungen gehen läfst, welche durch einen Vierbrenner erhitzt werden. Das Kupferrohr habe etwa 5 mm lichte Weite bei 1,5 mm Wandstärke und ein hart gelötetes Ansatzstück zur bequemen Befestigung des Stopfens. Seine Spirale sei durch Umwicklung eines Dorns von etwa 3 cm Durchmesser erhalten. Zum besseren Zusammen-

[1] *B.* 22. 2378. — [2] *B.* 20. 2721. — [3] WAGNER, *Technologie.* 10. Aufl. S. 679.

halten der Wärme umgiebt man sie mit einem Schirme, der zugleich als ihr Träger dient.

Die weitere Verbindung des Apparats kann, wenn auch Kautschuk solche Temperaturen nicht im entferntesten aushält, meist noch durch Korke bewerkstelligt werden. Ist auch für diese die Temperatur zu hoch, so ersetzt man sie durch eine mehrfache Lage angefeuchteter Asbestpappe.[1]

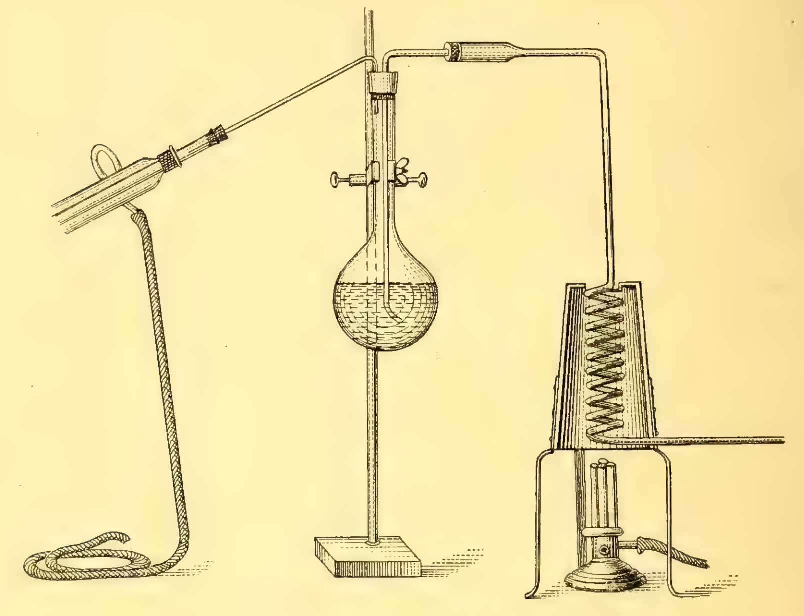


Fig. 23. Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Durch die in der Abbildung wiedergegebene sanfte Krümmung am unteren Ende des den Dampf zuleitenden Rohres vermeidet man das Überspritzen der durch den überhitzten Dampf stark hin und her geschleuderten Flüssigkeit. Es ist gut, das in die destillierende Flüssigkeit tauchende, am Ende etwas gekrümmte Rohr aus schwer schmelzbarem Glase herzustellen, welches weniger leicht in diesem Falle als leicht schmelzbares springt, wenn es auch nach längerem Gebrauch ebenso spröde wird, wie dieses.

Dem Übelstande des Überspritzens wird meist, aber nach des Verfassers Erfahrungen weit weniger gut, durch Schiefstellen des Destillationskolbens zu begegnen versucht. Dieses ist auch die Ansicht Zieglers. Nach ihm[2] soll man sich bei der Destillation mit gespanntem Dampf überhaupt nicht der gewöhnlichen dünnwandigen Rundkolben bedienen. Stellt man diese aufrecht, so ist ein Überspritzen und damit eine Verunreinigung des Destillats unvermeidlich. Die vielfach eingebürgerte Sitte, die betreffenden Kochflaschen schief zu stellen, macht, worauf er weiter hinweist, aufser dem Doppeldurchbohren der

---

[1] *B.* 28. 150. — [2] *Ch. Z.* 21. 97.

Korke noch das komplizierte Biegen von Röhren, und zum Festhalten zwei Gestelle erforderlich. Trotz alledem kommt aber auch bei dieser Anordnung noch oft genug wegen der Enge der Biegeröhren ein Stauen, Schäumen, Überspritzen und öfteres Platzen der dünnwandigen Flaschen vor, was sehr unangenehm empfunden wird. Auf seinen Vorschlag liefert denn nunmehr die Firma KAEHLER und MARTINI, Berlin, Destillationskolben von nebenstehend abgebildeter Form, aus welcher die Einrichtung dieser neuen Destillationskolben ohne weiteres verständlich ist. Bei ihnen tritt ein möglichst

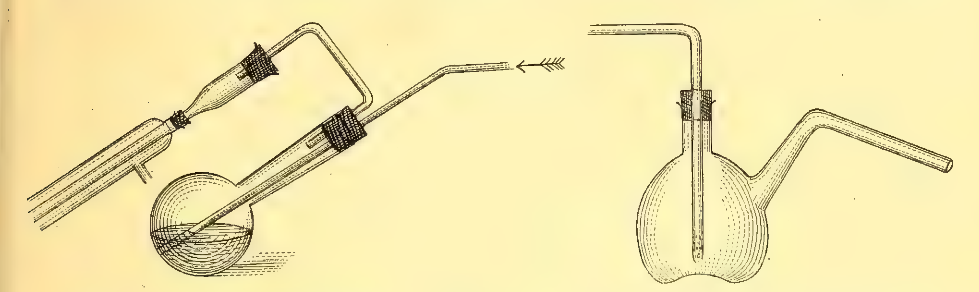


Fig. 24. Wasserdampfdestillation bei schiefliegenden Kolben.

Fig. 25. Kolben für Dampfdestillation nach ZIEGLER.

zerteilter Dampfstrom in Wirksamkeit. Diese Kolben sind aus dickwandigem, vorzüglich gekühltem Glase hergestellt, und in Form und Güte so beschaffen, daſs man nach ZIEGLER sogar mit sehr hochgespannten Dämpfen in wenigen Stunden schwer flüchtige Körper mit gröſster Sicherheit rein, d. h. ohne Überspritzen destillieren kann, wozu früher Tage erforderlich waren.

RAMDOHR[1] hat wohl zuerst ernstlich darauf hingewiesen, daſs der Wasserdampf, man möge ihn erhitzen wie man wolle, entweder eine geringere oder höhere Temperatur als der siedende Inhalt des Kolbens besitzen wird. Eine wirkliche und dauernde Übereinstimmung beider Temperaturen ist nicht zu erreichen. Ist der eingeleitete Wasserdampf kälter als die siedende Flüssigkeit, resp. als die aus ihr entwickelten Dämpfe, so wirkt er abkühlend auf letztere ein, kondensiert einen Teil von ihnen und veranlaſst erst später eine nochmalige Verdampfung dieser Teile. Zu heiſser Wasserdampf wirkt oft direkt zersetzend auf die siedende Flüssigkeit, resp. die aus derselben entwickelten Dämpfe. Seine Vorschläge zur Abhilfe dieser Übelstände im Fabrikbetriebe lassen sich auf Laboratoriumsverhältnisse nicht übertragen.

Im groſsen Ganzen braucht man aber mit der Temperatur des überhitzten Dampftes nicht gar zu ängstlich zu sein, und nur bei recht empfindlichen Substanzen wird es nötig, bei dem Grade des Überhitzens Vorsicht walten zu lassen. So erwähnt SALKOWSKI,[2] daſs die durch Fäulnis gewinnbare Skatolkarbonsäure, wenn man sie auf diesem Wege überzutreiben sucht, zu einem beträchtlichen Teile verharzt, falls der Dampfstrom zu stark überhitzt ist.

---

[1] *D. R.-P.* 5315. — [2] *Z.* 9. 493.

Fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom.

Rasinski[1] hat Versuche über fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom ausgeführt, ohne bei den Petrolkohlenwasserstoffen, mit denen er arbeitete, günstige Erfolge zu erzielen. Lazarus[2] hat dann, nachdem Naumann gezeigt hatte, dafs mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten im Wasserdampfstrom stets bei Temperaturen sieden, welche unter dem Siedepunkte des Wassers liegen, die Versuche wieder aufgenommen. Er destillierte die zu fraktionierenden Gemische in einem nicht zu starken Dampfstrom und fing das Destillat in zwei bis drei Partien auf. Aus einem Gemisch von 25 ccm Toluol und 25 ccm Nitrobenzol erhielt er:

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an Toluol	Nitrobenzol
1	90—95°	21 ccm	19 ccm	—
2	95—98°	6 „	3,5 „	—
3	98°	23 „	— „	23 ccm

Wiedergewonnen wurden also 22,5 ccm Toluol und 23 ccm Nitrobenzol. Benzol und Toluol liefsen sich nach der Methode nicht mehr scharf sondern; es lassen sich demnach auf diesem Wege, wie Lazarus angiebt, nur solche Flüssigkeiten gut trennen, deren Siedepunkte nicht allzu nahe bei einander liegen.

Tiemann und Krüger[3] bedienten sich einer methodischen fraktionierten Destillation im Dampfstrome in ihrer grofsen Arbeit zur Reindarstellung des Veilchenaromas.

Destillation in einem Strom von Alkohol- oder Ätherdampf.

So gut wie mit den Dämpfen des Wassers sind manche Körper auch mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten flüchtig, ein Verhalten, das ein sehr verwendbares Mittel für ihre Trennung und Gewinnung abgeben kann. So ist nach Bunzel[4] das Übertreiben des α-Pipecolins mit Alkoholdämpfen das beste Verfahren zu dessen Reindarstellung, und völlig reines Nitropropylen gewinnt man nach Askenasy und Victor Meyer[5] am leichtesten, wenn man das Material im Ätherdampfstrom schnell destilliert. Auch Acetonylaceton z. B. ist mit Ätherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge flüchtig.[6] Wenn die Darstellung derartiger Körper durch Ausschütteln von Lösungen mit Äther erfolgt, verwendet man natürlich, wenn es sich um mehrfaches Ausschütteln derselben handelt, stets den Äther, welcher bereits zu diesem Zwecke gedient hat und durch Destillation wiedergewonnen wurde, um so dem Materialverlust auf bequeme Weise zu begegnen.

Trockene Destillation.

Unterwirft man organische Körper der trockenen Destillation, so tritt selbstverständlich starker Zerfall ein. Bis gegen das Jahr 1830 war aber die Kenntnis der Vorgänge kaum weiter gediehen, als dafs man wufste, dafs hierbei Wasser, teerartige Öle und feste Rückstände erhalten werden. Zu der

[1] *J. pr. Ch.* 137. 39. — [2] *B.* 18. 577. — [3] *B.* 26. 2677. — [4] *B.* 22. 1053.
[5] *B.* 25. 1702. — [6] *B.* 22. 169.

Zeit wurde erkannt, dafs hierbei die organischen Substanzen in einfachere Körper zerfallen, etwa in Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, feste, flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe und in Kohle. Andererseits teilte aber SAUSSURE[1] mit, dafs beim Durchleiten von Alkohol oder Ätherdämpfen durch glühende Röhren sich Naphtalin bilde.

LIEBIG und DUMAS fanden dann 1832, dafs bei der Destillation essigsaurer Salze Wasser, Kohlensäure und Aceton erhalten werden, und PERSOZ[2] entdeckte die Bildung von Kohlensäure und Methan bei Zersetzung derselben Salze unter abgeänderten Bedingungen, was wir doch heute so wiedergeben:

$$\begin{matrix} CH_3-COO \\ CH_3-COO \end{matrix}\!>\!Ca = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CO + CaCO_3 \text{ und}$$

$$\begin{matrix} CH_3-COO \\ CH_3-COO \end{matrix}\!>\!Ca + Ca\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = 2\,CH_4 + 2\,CaCO_3.$$

Nachdem dann noch MITSCHERLICH[3] 1833 konstatiert hatte, dafs bei der trockenen Destillation speziell von benzoësaurem Kalk mit einem Überschufs an Ätzkalk gleiche Volumina Benzol und Kohlensäure — beide im gasförmigen Zustande gemessen — erhalten werden, $C_6H_5—COOH = C_6H_6 + CO_2$, was nach unserer heutigen Molekulartheorie doch selbstverständlich ist, ist diese Arbeitsweise zu gröfserem Interesse gelangt, und zu einer in den Laboratorien sehr häufig ausgeführten geworden.

Bei der trockenen Destillation verfährt man im allgemeinen so, dafs man die Substanz in geringer Menge aus kleinen Retorten, aus Kugelröhren, oder einfach aus schwer schmelzbaren Glasröhren, die man im Verbrennungsofen erhitzt, destilliert. Um einem gelegentlich vorkommenden Verglimmen,[4] wie es z. B. ZINCKE beim Erhitzen eines Gemisches von Trichlormetaoxybenzoësäure mit Kalk beobachtete, oder unerwünschtem Zusammensintern vorzubeugen, mischt man das zu Destillierende mit Quarzsand oder ähnlichem. WIESER[5] mischte Guajakharz z. B. mit Bimssteinstückchen. Sehr beachtenswert schien der Vorschlag von JACOBSEN,[6] dem zu Destillierenden, z. B. Kalksalzen, Eisenfeile zuzusetzen. Durch diesen Zusatz sollten die Übelstände, welche in der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit und in dem Zusammensintern der Kalkmischung ihren Grund haben, vermieden werden. Die gleichmäfsige Destillation sollte sich bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur vollenden, und die Glasretorten sollten immer wieder für neue Operationen benutzt werden können. Hier finden wir zum ersten Male den ernstlichen Versuch, die so schlechte Leitungsfähigkeit der Salze für Wärme, die das Überhitzen der äufseren Partien kaum zu vermeiden gestattet, durch irgend eine Abänderung des Verfahrens zu verbessern. Zumal nun Eisen unter diesen Bedingungen leicht reduzierend auf manche Salze wirken kann, hat dieser Vorschlag keinen besonderen Erfolg gehabt, wenigstens finden sich in der Litteratur keine weiteren Mitteilungen über etwaige Erfolge des Verfahrens bei anderen Autoren.

Die hier angeregte Frage hat dann ihre Lösung erst viel später in den Mitteilungen eines Patents gefunden.

Auch hier handelte es sich darum, beim trockenen Erhitzen eines Salzes

---

[1] *Gmelin.* 4. Aufl. 4. 552. — [2] *Ann.* 33. 181. — [3] *Ann.* 9. 43.
[4] *Ann.* 261. 241. — [5] *M. Ch.* 1. 595. — [6] *B.* 12. 429.

die Ausbeute am Endprodukt zu verbessern. Der Zusammenhang in diesem Falle ist folgender:

Erhitzt man ein Salz der Naphtionsäure, am besten das Kalium- oder Natriumsalz, einige Zeit auf eine Temperatur von 200—250°, so geht dasselbe in das Salz der isomeren *α*-Naphtylamin-o-monosulfosäure über, wie im Jahre 1890[1] mitgeteilt wurde.

NH_2 / SO_3Na lagert sich um zu SO_3Na NH_2.

Das Verfahren war folgendes: Man erhitzte in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kessel Natriumnaphtionat im Ölbad so lange auf 220—240°, bis eine Probe an der Schwerlöslichkeit des Produkts in Wasser, und dem Verschwinden der intensiv blauen Fluorescenz der verdünnten Lösung des geschmolzenen Salzes, die vollständige Umsetzung erkennen liefs. Die Alkalisalze der neuen Säure sind nämlich im Gegensatz zu denen der Naphtionsäure in Wasser schwer löslich.

Zweckmäfsig sollte es sein, während der ganzen Operationsdauer und auch noch während des Abkühlens einen langsamen Strom eines indifferenten Gases, z. B. Kohlensäure, durch die Masse zu leiten, wodurch gleichzeitig im Ausgangsmaterial etwa vorhandenes Naphtylamin entfernt wird. Bei niedrigerer Temperatur als der angegebenen erfolgt die Umlagerung entsprechend langsamer.

1892[2] wurde dann bekannt gegeben, dafs es selbst bei genauester Einhaltung der in der genannten Patentschrift angegebenen Bedingungen nicht möglich ist, die Ausbeute an *α*-naphtylamin-o-sulfosaurem Salz auf über 40 Proz. der Theorie zu steigern. Dieses ungünstige Resultat hat seine Ursache vor allem darin, dafs das gepulverte, naphtionsaure Natrium als schlechter Wärmeleiter selbst bei Benutzung eines guten Rührwerks sich nicht gut durchheizt, die einzelnen Teile des Salzes also nur sehr ungleichmäfsig erwärmt werden. Infolgedessen wird ein Teil des Naphtionats völlig zersetzt und es treten, selbst wenn völlig naphtylaminfreies Naphtionat verwendet wurde, als Nebenprodukte *α*-Naphtylamin, Dinaphtylamin, Schmieren, Harz und Kohle auf. Auch gestaltet sich die nachherige Reinigung der entstandenen *α*-Naphtylamin-o-sulfosäure infolge des Vorhandenseins dieser Nebenprodukte schwierig.

Die Bildung der Nebenprodukte wird nun fast völlig vermieden, wenn man ein bei der zur Umsetzung erforderlichen Temperatur flüssiges Verdünnungsmittel anwendet. Als sehr geeignet erwies sich Naphtalin mit seinem Siedepunkt von 218°; siedet dieses doch gerade bei einer Temperatur, die mit der Umwandelungstemperatur des naphtionsauren Salzes in das *α*-naphtylamin-o-sulfosaure Salz nahezu zusammenfällt.

Beim Erhitzen der naphtionsauren Salze in siedendem Naphtalin treten nun nur geringe Mengen *α*-Naphtylamin auf, die leicht zu entfernen sind, während die anderen oben erwähnten Nebenprodukte überhaupt nicht ent-

[1] *D. R.-P.* 56563. — [2] *D. R.-P.* 72833.

stehen. Das resultierende α-naphtylamin-o-sulfosaure Salz ist daher direkt von grofser Reinheit und die Ausbeute fast quantitativ. So gestaltet sich denn das verbesserte Verfahren folgender Art:

20 kg scharf getrocknetes und gesiebtes naphtionsaures Natrium werden in 40—60 kg geschmolzenes Naphtalin in einen Rührwerkkessel mit Rückflufsrohr eingetragen und dann bis zum Sieden des Naphtalins erhitzt. Bei dieser Temperatur erhält man die Reaktionsmasse so lange, bis die Umbildung vollendet ist, was etwa 2—3 Stunden in Anspruch nimmt. Hierauf wird die Masse nach einigem Abkühlen mit Wasser versetzt, und das Naphtalin durch Destillation im Dampfstrom wiedergewonnen. Der Rückstand wird mit Wasser auf 150—200 l gebracht, die entstandene saure Reaktion durch Zusatz von etwas Natronlauge oder Soda weggenommen, aufgekocht, von ganz geringen Mengen pulverförmigen Schmutzes abfiltriert und das naphtylaminsulfosaure Natrium durch Zusatz von Kochsalz zur Abscheidung gebracht. Schon relativ geringe Mengen Kochsalz genügen nämlich, um das schwer lösliche neue Natriumsalz fast vollkommen abzuscheiden. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist also eine ganz vorzügliche, und das Produkt sogleich ganz rein.

Dieses Mittel zur Verbesserung der Ausbeute wird auch im Laboratorium sehr häufig brauchbar sein. Kann man doch durch entsprechende Wahl der Kohlenwasserstoffe, wie Phenanthren etc. das Erhitzen der Salze in einem indifferenten Mittel, welches die Gleichmäfsigkeit des Erhitzens verbürgt, unter Verwendung eines Rückflufskühlers bequem bis über den Siedepunkt des Quecksilbers treiben. Aufserdem leiden bei diesem Verfahren die zur Verwendung kommenden Kolben nicht mehr, als bei jedem anderen Erhitzen, während das Erhitzen trockener Salze in ihnen meist zugleich ihr Ruin ist.

Trockene Destillationen sind, ohne dieses erst kürzlich bekannt gewordene und in Laboratorien wohl überhaupt noch nicht angewendete Hilfsmittel in der Regel sehr zeitraubend, weil man beim bisherigen Verfahren, um gute Ausbeuten zu erzielen, nur kleine Mengen auf einmal destillieren darf, da eine gröfsere Quantität, um sie im Innern vollkommen zu erhitzen, allemal in ihren äufseren Partien stark überhitzt werden müfste. Es will mir nicht ausgeschlossen erscheinen, dafs, wenn sich das im Patent angegebene Verfahren als vielseitig übertragbar erweist, die jetzt gerade wegen ihrer Unbequemlichkeit und schlechten Ausbeute in den Laboratorien so wenig beliebte trockene Destillation wieder zu bedeutendem Ansehen für Aldehyd-, Keton- und sonstige Darstellungen gelangen kann.

Zum Überhitzen der Salze trägt auch die Gestalt des üblichen hohen, länglichen Retortenbauches bei. In den Fällen, wo die Anwendung eines indifferenten Mittels nicht angängig ist, wird man dann diesem Übelstande so gut wie möglich auf andere Weise zu begegnen suchen müssen. Das kann wohl allein dadurch geschehen, dafs man die zu destillierende Salzmischung auf einer Platte ausbreitet und die Destillationsprodukte trotzdem auffangen kann. Die TER MEERsche Retorte[1] sucht möglichst diesen Bedingungen zu entsprechen. So wurde ein Gemisch von gleichen Teilen butter-

---

[1] *B.* 9. 844.

saurem und ameisensaurem Calcium in Portionen von je 50 g destilliert, und durch 20 Destillationen wurden 270 g Rohaldehyd gewonnen. LIEBEN und ROSSI[1] hatten früher durch 100 Destillationen desselben Gemisches zu je 10 g aus Glasretorten etwa 250 g Rohaldehyd erhalten. Die Einrichtung der Retorte geht ohne weiteres aus der Abbildung Fig. 26 ($^1/_4$ der natür-

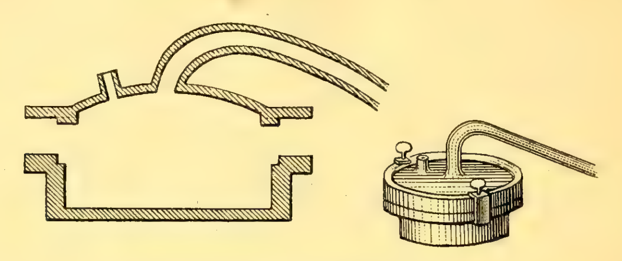


Fig. 26. TER MEERsche Retorte.

lichen Gröſse) hervor. Nach MAGER (Dissertation Leipzig 1890) läſst sich die Ausbeute bei Verwendung von Glasretorten, die 10—15 g fassen, dadurch verbessern, daſs man sie mit einem zerlegbaren Eisenmantel umgiebt, durch den sich die Wärme gleichmäſsiger auf den Inhalt überträgt.

Verhalten von Salzen bei der trockenen Destillation.

Wenn auch zumeist möglichst trockene Kalksalze zur trockenen Destillation kommen, um das COO der Karboxylgruppe aus der betreffenden Säure herauszunehmen, so ist das mehr ein Herkommen, als ein wissenschaftlich zu begründender Gebrauch. Ja, wie die gleich folgenden Ausführungen KRAFFTS ergeben, werden in den meisten Fällen die Bariumsalze vorzuziehen sein. Die Zumischung von scharf getrocknetem Calciumkarbonat (Bariumkarbonat) zum organischsauren Calcium-(Bariumsalz) soll übrigens die Ausbeute günstig beeinflussen.

Für die Darstellung, speziell von Aldehyden aus Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt, deren zugehöriger Aldehyd also nicht gar zu flüchtig sein wird, empfiehlt nämlich KRAFFT[2] Bariumsalze statt der Calciumsalze zu nehmen. Man verreibt zur Herstellung des betreffenden Aldehyds die fettsauren Bariumsalze mit dem doppelten Gewichte Bariumformiat. Die Calciumsalze erweisen sich, wie er hervorhebt, in der Praxis der Aldehyd- und Ketongewinnung als minder vorteilhaft, teils wegen der geringeren Beständigkeit, bezw. Bildungstendenz des Calciumkarbonats in der Hitze im Verhältnis zum so viel beständigeren Bariumkarbonat, teils aber auch wegen ihrer schwereren Schmelzbarkeit. Man soll nach ihm das innige Gemisch der Bariumverbindungen aus flachen Retorten, welche ein sofortiges Übergehen gestatten, bei einem Druck von etwa 8—15 mm (siehe den folgenden

[1] *Ann.* 168. 147. — [2] *B.* 19. 1717.

Abschnitt über Destillation im luftverdünnten Raume) und namentlich bei behutsam gesteigertem Erhitzen der trockenen Destillation unterwerfen.

Nach GROUSSILLIERS[1] soll man Aceton im grofsen so herstellen, dafs man essigsaures Barium trocken oder essigsaures Calcium mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die Anwendung von überhitztem Wasserdampf mit seiner stets hin und her schwankenden Temperatur als Ausgleicher der Temperatur scheint mir aber hinter der soeben ausführlich besprochenen Verwendung von siedenden Kohlenwasserstoffen als Wärmequelle sehr zurückstehen zu müssen.

Die ziemlich verbreitete Anwendung von Natronkalk statt Kalk allein bei trockenen Destillationen scheint ebenfalls nicht übermäfsig empfehlenswert. So sagt GRÄBE[2], dafs, wenn auch BAMBERGER und BURGDORF beim Erhitzen von Chrysochinon mit Natronkalk das von ihm früher auf diesem Wege erhaltene β-Phenylnaphtalin nicht zu erhalten vermochten, dieses ihm wenig gegen seine Resultate zu sprechen scheine, da bei derartigen Reaktionen häufig die Qualität des Natronkalks von ausschlaggebendem Einflufs ist.

Natronkalk ist ja ein so unbestimmtes Gemisch, dafs seine Zusammenmischung in weiten Grenzen schwanken kann.

Auch sei darauf hingewiesen, dafs an verschiedene Basen gebundene Säuren bei der trockenen Destillation durchaus nicht immer das gleiche Produkt liefern. So bekamen MEYER und HOFFMEYER[3] bei der Destillation von Hydrofluoransäure mit Kalk Xanthon, bei Anwendung von Baryt oder Natronkalk erhielten sie aber ein ganz anderes Derivat dieser Säure.

Wie DALE[4] mitteilt, giebt Azelaïnsäure, wenn sie mit Baryt erhitzt wird, ein Gemisch von Stoffen, aus dem sich Heptan isolieren läfst, sodafs dieses Verfahren als Darstellungsmethode dieses Kohlenwasserstoffs in Betracht kommt. Erhitzt man die Säure jedoch mit Kalk, so bekommt man nach DALE und SCHORLEMMER[5] ein unentwirrbares Gemisch von Substanzen.

Auch Stellungsisomerie macht ihren Einflufs hierbei geltend, so fand HÜBNER[6], dafs bei der trockenen Destillation der Kalksalze zahlreicher hierauf untersuchter Säuren der Ester der betreffenden Säure auftritt, wenn sie, wie Anissäure, $C_6H_4\langle{}^{O.CH_3}_{COOH}$, Veratrumsäure, $C_6H_3\langle{}^{(OCH_3)_2}_{COOH}$, ein Alkyloxyl in para-Stellung zum Karboxyl enthalten. Wenn dagegen, wie in der Dimethyl-α-resorcylsäure, $C_6H_3\langle{}^{(O.CH_3)_2}_{COOH}$, die Alkyloxylgruppen in der meta-Stellung stehen, tritt keine Esterbildung ein.

Während diese Beobachtung aber nur zu, auch auf anderem Wege, leicht erhaltbaren Körpern führt, läfst die Übertragung des nachfolgenden Patentes[7] auf geeignete andere ringförmige Atomkomplexe die Darstellung manch' neuer Nitrile (und Säuren) erhoffen.

Unterwirft man nämlich Salze der Naphtylaminsulfosäuren der trocknen Destillation mit Cyankalium, so zeigen sie je nach ihrer Constitution ein verschiedenes Verhalten. Naphtionsäure zersetzt sich unter Abspaltung von Naphtylamin, eine der β-Naphtylaminsulfosäuren verhält sich analog, ebenso

---

[1] *D.R.P.* 40982. — [2] *B.* 27. 972. — [3] *B.* 25. 2121. — [4] *Ann.* 132. 247.
[5] *Ann.* 199. 149. — [6] *M. Ch.* 15. 719. — [7] *D.R.P.* 92995.

die $\alpha_1\beta_1$- und $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure. Bei einigen anderen Säuren aber zeigt sich die überraschende Erscheinung, dafs ein reichliches Destillat von auf anderem Wege noch nicht dargestellten Amidonaphtonitrilen erhalten wird. Beim Verseifen der Cyangruppe liefern diese dann natürlich neue Amidonaphtoësäuren.

Zu ihrer Gewinnung verfährt man am besten so, dafs man z. B. 1 Teil naphtylaminsulfosaures Natrium mit 1,2 Teilen feingepulvertem Cyankalium oder Ferrocyankalium sorgfältig mischt und aus einer eisernen Retorte destilliert. Hierbei gehen die Nitrile als gelb gefärbte, leicht erstarrende Öle über, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten werden. So bildet $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtonitril,

NH_2

CN

rötlich braune Nadeln, $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtonitril,

NH_2

NC

gelbe Nadeln u. s. f.

Lellmann und Reusch[1] erhielten, als sie orthochinolinsulfosaures Natrium mit dem fünffachen Gewicht Cyankalium bei wenigen Millimetern Druck destillierten, das gesuchte Orthocyanchinolin.

Es giebt jedoch viele Fälle, in denen überhaupt für den vorliegenden Zweck die Natrium- oder Kaliumsalze den Erdalkaliverbindungen vorzuziehen sind. Als z. B. Grosjean[2] 2 Teile bei 120° getrocknetes undecylensaures Barium, innig gemengt mit 1 Teil pulverförmigem Natriumäthylat, in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glas brachte, erhielt er durch Erhitzen des Gemisches unter einem Druck von 50 mm Decylen in einer Ausbeute von über 50 Proc. der Theorie.

Trockene Silbersalze werden ebenfalls häufig destilliert, und Kachler[3] hat für den Verlauf dieser Operation bei fettsauren Silbersalzen sogar eine allgemeine Zersetzungsgleichung zu geben versucht.

Auch nach Königs und Körner[4] läfst sich die Destillation von Silbersalzen wohl in vielen Fällen mit Vorteil anwenden, wenn es darauf ankommt, Kohlensäure abzuspalten. Sie wird namentlich dann den Vorzug vor der sonst üblichen Destillation der Säure oder ihrer Kalksalze mit Basen verdienen, wenn aufser der Karboxylgruppe noch stark saure Hydroxyle, wie bei den aromatischen Oxysäuren z. B., vorhanden sind. Als sie die Oxycinchoninsäure mit Basen destillierten, fand Verkohlung statt; als sie aber 5 g des Silbersalzes $C_9H_5(OH)N.CO_2Ag$ im Verbrennungsrohr im Kohlensäurestrom erhitzten, bekamen sie unter geringer Verkohlung neben Chinolin 2 g Oxychinolin, $C_9H_6(OH)N$.

---

[1] *B.* 22. 1391. — [2] *B.* 25. 478. — [3] *M. Ch.* 12. 339. — [4] *B.* 16. 2153.

BAMBERGER und FREW[1] kamen vom isocumarincarbonsauren Silber zum Isocumarin,

CO
O
CH,
CH

indem sie das scharfgetrocknete Silbersalz mit dem doppelten Gewicht Thonkachelpulver mischten, und in Portionen von je 2,5 g des Salzes aus kleinen Glasretörtchen bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur destillierten. Die Operation im Vakuum vorzunehmen, wie es anfangs geschah, bot keinen Vorteil. Sie verwandten das Silbersalz, nachdem sie sich überzeugt hatten, dafs das einfache Erhitzen der Säure zum Zweck der Kohlensäureabspaltung als Darstellungsmethode hier nicht brauchbar ist.

PECHMANN[2] unterwarf, da das trockene Silbersalz der Cumalinsäure nicht zugänglich ist, an dessen Stelle das Quecksilberoxydulsalz der Destillation, indem er je 20 g desselben aus kleinen tubulierten Retorten im Wasserstoffstrome verarbeitete. Die Ausbeute betrug bis 30 % der Theorie an Cumalin nebst Cumalinsäure und Quecksilber. WALLACH[3] beobachtete, dafs bei der trockenen Destillation der α-Fenchokarbonsäure sich aufser Anhydrofenchokarbonsäure eine ziemliche Menge einer gelbgefärbten Substanz bildet. Letztere wird zum Hauptprodukt bei der Destillation des fenchocarbonsauren Bleies, und erweist sich als mit der Anhydrofenchokarbonsäure isomer. Dagegen geben fenchokarbonsaures Natrium oder Kupfer ganz andere Destillationsprodukte.

Destillation im luftverdünnten und luftleeren Raume.

Viele Körper, die beim Druck der Atmosphäre nicht mehr unzersetzt flüchtig sind, lassen sich im luftverdünnten oder geradezu luftleeren Raume unzersetzt destillieren. Daher bedeutet das Destillieren im luftverdünnten oder luftleeren Raume einen grofsen Fortschritt in der Kunst der Destillation. Es ist infolge der Erfindung der Wasserluftpumpen, die auf BUNSEN zurückgeht, eine ohne viele Mühe ausführbare Operation geworden.

So siedet der lange Zeit zu den Zuckern gerechnete, im Herzmuskel der Tiere sich findende Inosit, $C_6H_{12}O_6$ — er ist bekanntlich ein Benzolderivat, wie man jetzt weifs — im Vakuum unzersetzt bei 319°, während er beim Erhitzen an der Luft nach Art der Zucker verkohlt.

Merkwürdig ist, dafs gewöhnliche, nicht zu grofse[4] und gar zu dünnwandige Siedekolben und Retorten, wenn sie zu Destillationen im luftverdünnten Raume dienen, und die Luft aus ihnen bis auf wenige Millimeter Druck, ja, völlig ausgepumpt ist, durch den äufseren Luftdruck trotz ihrer geringen Stärke im Glase so gut wie niemals zerdrückt werden. Man wähle die Retorten und Kolben nicht geräumiger als von ca. einem halben Liter

[1] *B.* 27. 207. — [2] *Ann.* 264. 305. — [3] *Ann.* 300. 300. — [4] *B.* 24. 937.

Inhalt, weil bei gröfseren das Springen allerdings schliefslich fast zur Regel wird.

Man kann sich also bei dieser Destillation der gewöhnlichen Glasapparate bedienen. Doch werden wir hernach für diesen Sonderzweck vorzüglich geeignete abgeänderte Formen derselben kennen lernen. Man destilliere niemals über freier Flamme, sondern stets aus Bädern.

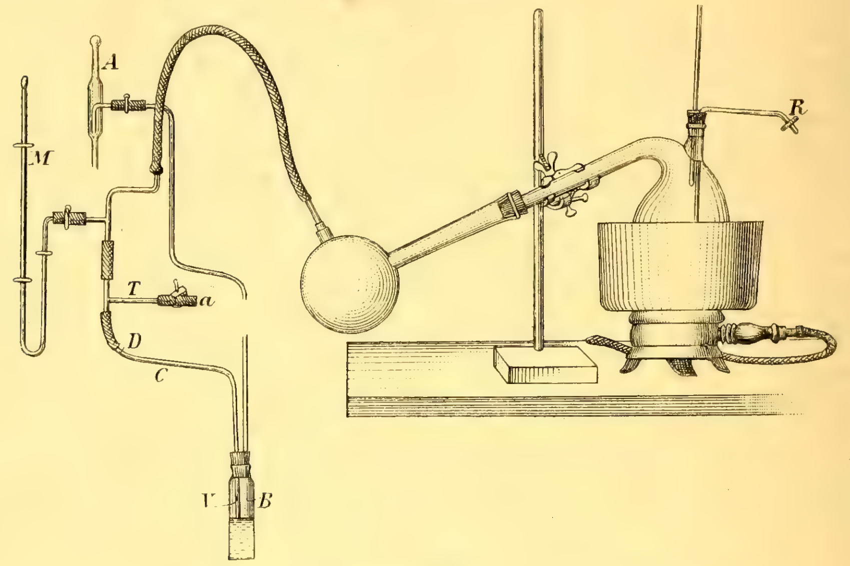


Fig. 27. Destillation im luftverdünnten Raume mit Sicherheitsvorrichtung.

Was die Operation zu einer sehr schwierigen macht, ist, dafs während der Destillation die Flüssigkeiten im Siedekolben derartig stofsen, dafs sie mit Leichtigkeit bis ins Kühlrohr geschleudert werden. Anschütz[1] macht deshalb mit Recht in seiner Schrift darauf aufmerksam, dafs erst die Erfindung Dittmars aus dem Jahre 1869, welche den Übelstand beseitigt, diese Art der Destillation zu einer allgemein brauchbaren gemacht hat.

Dittmars Verfahren besteht einfach darin, dafs während des Destillierens ein schwacher, aber kontinuierlicher Strom trockenen Gases durch die siedende Flüssigkeit gesogen wird. Die Idee an sich rührt jedoch von Pellogio[2] her, der sie zuerst zur Aufhebung des Stofsens siedender Flüssigkeiten überhaupt empfohlen hat.

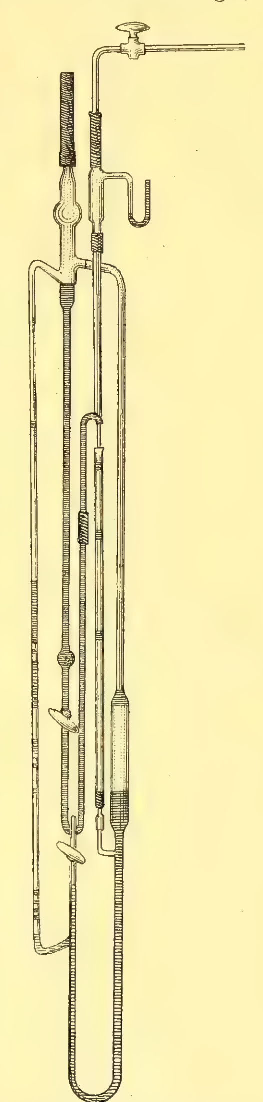
Die Luftpumpen.

Die Evakuierung der Apparate besorgt jede gewöhnliche Wasserluftpumpe in genügender Weise, wenn man sich mit einem Vakuum, in dem 10—20 mm Druck herrschen sollen, begnügt.

Anders gestalten sich jedoch die Verhältnisse, wenn man, wie es jetzt auch vorkommt, bei einer Verdünnung, in der Kathodenlicht auf-

[1] *Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium.* Bonn 1887.
[2] *Z. A.* 6. 396.

strahlt, zu destillieren beabsichtigt. Für diesen Zweck empfiehlt KRAFFT[1] folgende verhältnismäfsig einfache Pumpe (Lieferant für sie ist Desaga, Heidelberg), die er aus der von v. BABO, dem Erfinder dieser Art von Pumpen, angegebenen älteren Konstruktion entwickelt hat. Es sei nicht unterlassen, zu bemerken, dafs für die Herstellung eines völligen Vakuums im chemischen Laboratorium noch viele andere Pumpen konstruiert worden sind, die wohl das gleiche leisten aber komplizierter gebaut sind.


Fig. 28. Luftpumpe zur Herstellung eines völligen Vakuums.

Das Prinzip der Konstruktion ist hier das, dafs durch eine Wasserluftpumpe Quecksilber kontinuierlich wieder gehoben wird, welches bei seinem Fall die letzten Reste der Luft aus den zu evakuierenden Räumen mit hinausnimmt. Die Benutzung der Pumpe erfordert einige Übung, die aber bald erlangt wird.

Der Apparat als solcher wird durch eine mit dem oben aufgesetzten Schlauch in Verbindung stehende Wasserluftpumpe bis zu 10—20 mm evakuiert. Hierauf öffnet man vorsichtig den unteren Hahn, um durch diesen so viel getrocknete und durch Watte filtrierte Luft eintreten zu lassen, dafs in der links befindlichen engen Steigeröhre Quecksilbersäulen in geeigneten Intervallen emporsteigen. Das gehobene Quecksilber passiert die zwei weiteren Röhren, die zusammen ein langes U-förmiges Schenkelrohr bilden und als sehr gut wirkender Luftfang dienen. Von grofsem Werte für den kontinuierlichen Gang des Apparates ist der in einen absteigenden Schenkel eingesetzte Hahn, vermittelst dessen sich die Schnelligkeit des fallenden Quecksilbers in sehr vollkommener Weise regulieren läfst. Das gehobene und von Luft befreite Quecksilber gelangt in die (von links) vierte Röhre, die SPRENGELsche Pumpe, die durch Schliffe mit dem zu evakuierenden Apparat verbunden ist. Die abgesaugte Luft tritt aus dem Fallrohr in die fünfte, rechts befindliche Röhre unten ein, um aus demselben durch die Wasserluftpumpe abgesaugt zu werden. In dieser letzten Röhre befindet sich in einer Erweiterung so viel Quecksilber, dafs die Einmündung der Fallröhre stets unten abgesperrt bleibt, wodurch ein Eindringen der äufseren verdünnten Luft in das innere eigentliche Vakuum unmöglich wird. Sollte im Steigrohr links zu viel Quecksilber gehoben werden, dann fliefst es oben sofort in dieses rechts befindliche Rohr ab, und so behält das Quecksilber in den verschiedenen Teilen der Pumpe stets das gleiche Niveau. Bei etwa zu langsamer Hebung des Quecksilbers bleibt so das eigentliche Vakuum

[1] *B.* 29. 2243.

immer vollkommen abgesperrt. Es kommt also nur darauf an, dafs die äufsere Wasserluftpumpe genügend funktioniert. Ob regelmäfsig oder unregelmäfsig, ist kaum von Bedeutung, besonders wenn man eine grofse Flasche als Vakuumreservoir einschaltet. Durch einen Hahn, den man noch leicht vor dem zur Wasserluftpumpe ableitenden Schlauch einsetzen kann, läfst sich das ganze Vakuum erforderlichen Falls beliebig lange abschliefsen.

Beim Gebrauch ist der Apparat auf ein schmales Brett geschraubt und hat dann ziemlich genau die Dimensionen eines Quecksilberbarometers, sodafs er fast, ohne Raum zu beanspruchen, an jede Tischwand angelehnt oder befestigt werden kann. Die sorgfältige Reinigung des in wenigen Minuten abgeschraubten und zwischen die flache Hand und den Daumen gelegten Apparats erfordert höchstens 20—30 Minuten. Wo man die Hilfe eines geschickten Glasbläsers hat, kann man diese Pumpe genau nach v. Babo als zusammenhängendes Ganzes anfertigen lassen und benutzen. An Stelle der nach längerem Gebrauch stets springenden Fallröhre wird dann eben eine andere eingesetzt, was indessen immer umständlich ist. Zur Beseitigung dieses Übelstands kann man aber mit Hilfe eines Schliffs und einer Kautschukverbindung, welche die Figur zeigt, bequemer noch mit zwei Schliffen die Fallröhre als besonderes, leicht abzuhebendes und zu ersetzendes Stück herstellen. Aufserdem umgiebt Krafft sie noch mit einer weiteren Mantelröhre, die mit Quecksilber bis oben gefüllt ist, so dafs das Springen der Fallröhre während eines Versuchs den letzteren in der Regel nicht stören wird.

Sämtliche Hähne und Schliffe werden mit einem Hahnfett aus weifsem Wachs und Adeps lanae (für Zimmertemperatur 2:1) gedichtet, was sich leicht so ausführen läfst, dafs das Quecksilber in keine Berührung mit dem Schmiermittel kommt.

Von welcher Wichtigkeit dieser scheinbar nebensächliche Umstand ist, geht aus folgenden Bemerkungen Kraffts[1] hierüber hervor. Bekanntlich besteht seit jeher eine der gröfsten Schwierigkeiten aller Vakuumapparate in der vollständigen Dichtung von Schliffen und Hähnen, und wir hätten vielleicht nicht monatelang die Babosche Pumpe ohne nennenswerte Störungen benutzen können, hätte uns nicht ein nahezu vollkommenes Dichtungsmittel für Schliffe und Hähne aller Art in dem genannten Gemisch aus weifsem Wachs und Wollfett, sogenanntem Adeps lanae[2] zu Gebote gestanden. Dasselbe ist so gut wie nicht flüchtig, und ebenso zäh als homogen. Äufserst schwierig verseifbar, wird es nie ranzig. Es erhalten sich daher bei seiner Anwendung luftleere Räume sehr lange Zeit. Mit einem ganz gewöhnlichen Glashahn, der durch Adeps lanae gedichtet war, verschlossene Manometer zeigten das völlige Vakuum noch nach vielen Monaten, d. h. so lange sie beobachtet wurden. Die Anwendbarkeit dieses Mittels (aber auch wohl anderer guter Wollfette) erstreckt sich natürlich auch auf Luftpumpenglocken, Exsikkatoren und ähnliches.

Die Arbeitsleistung der Wasserluftpumpe wird zu Beginn des Versuchs für den eigentlich zu evakuierenden Raum völlig ausgenutzt, und zugleich auch die Arbeitszeit der Quecksilberluftpumpe wesentlich abgekürzt, wenn in der rechts befindlichen Röhre ein in der Figur nicht angegebener Hahn eingesetzt ist, oberhalb dessen man anfangs alles Quecksilber des darunter

[1] *B.* 28. 2587. — [2] *B.* 29. 1322.

befindlichen Reservoirs aufspeichern kann. Hierdurch wird die zwischen der Wasserluftpumpe und dem eigentlichen Vakuum eingeschaltete, hemmende Quecksilberschicht beliebig lange eliminiert. Für die betreffende Frist mufs die Kommunikation zwischen dem unteren Reservoir, bezw. dem eigentlichen Vakuum und der Wasserluftpumpe durch eine weitere, auf der Figur gleichfalls fehlende sechste Röhre hergestellt werden. Auch diese Form der v. Baboschen Pumpe liefert Desaga.

Nach Krafft ist die Zerbrechlichkeit des Apparats in der Hand dessen, der mit dem Liebigschen Kaliapparat umzugehen gewohnt ist, nicht grofs. Störend ist nur die Zerbrechlichkeit der Fallröhre, mit der man sich abfinden mufs. Für die Leistungsfähigkeit der Pumpe sei Folgendes angeführt. Ein nicht getrockneter Literkolben war nach 30 Minuten bis zur verschwindenden Ablesbarkeit des Quecksilbermanometers evakuiert, nach 50—60 Minuten zeigte sich reines Kathodenlicht und nach einigen Stunden war auch dieses wieder verschwunden, das Vakuum also ein möglichst vollkommenes geworden. Fünfzig Stunden fiel das Quecksilber ununterbrochen in der dünnwandigen Sprengelröhre. Erst da wurde das Vakuum plötzlich schlechter, d. h. es trat unvermittelt wieder Kathodenlicht auf und bei näherem Zusehen zeigte es sich, dafs die Sprengelröhre schliefslich gesprungen, ein Eindringen der Luft aber durch das in der umgebenden Mantelröhre befindliche Quecksilber verhindert worden war. Die Pumpe mufs also wohl nach diesen Erfahrungen als eine der besten bezeichnet werden.

Auch zum Auspumpen von Exsikkatoren ist, wie hier gleich erwähnt sei, der Apparat sehr brauchbar, da selbst hygroskopische Substanzen in der so erreichbaren Leere, — über Schwefelsäure erhält man noch ca. 1 mm — mit grofser Schnelligkeit getrocknet werden.

Sicherheitsvorrichtungen.

Um bei einem Platzen des evakuierten Apparats, welches zwar aufserordentlich selten vorkommt, immerhin aber doch eintreten kann, durch seine umhergeschleuderten Teile nicht verletzt zu werden, thut man gut, bei solchen Destillationen eine Schutzbrille, und noch besser eine Schutzmaske aufzusetzen.

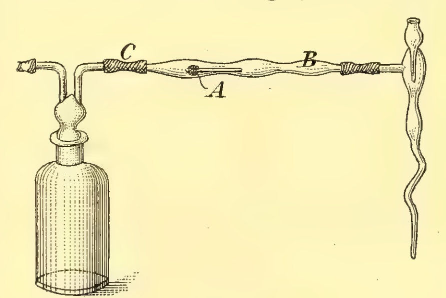


Fig. 29. Rückschlagventil.

Da für gewöhnlich mit den üblichen Wasserluftpumpen gearbeitet wird, kann es namentlich bei Anfängern vorkommen, dafs sie nach beendeter Vakuumdestillation plötzlich den Wasserleitungshahn schliefsen, worauf Wasser bis in das Destillat zurückspritzen wird. Es ist deshalb gut, zwischen ihm und der Pumpe eine grofse leere Flasche zur etwaigen Aufnahme dieses Wassers oder ein Rückschlagventil, bezw. beide einzuschalten. Das Rückschlagventil besteht aus dem ein wenig zugespitzten Glasstab *A*, über welchen an der Zuspitzung ein Stückchen Gummischlauch gezogen ist. Er liegt in der Röhre *B* freibeweglich. Tritt Rücksteigen des

Wassers von der Pumpe her ein, so nimmt dieses den Glasstab mit, der sich in einer Verengung des Rohres *C* festklemmt, welches hierdurch für den Durchgang des weiter ankommenden Wassers gesperrt ist.

Diese nicht absolut zuverläfsige Vorrichtung ist im Königsberger Laboratorium durch eine scheinbar etwas kompliziertere, aber völlig sicher funktionierende Einrichtung ersetzt, die sich ebenfalls jeder leicht selbst herstellen kann, und welche sich in fünfzehnjähriger Benutzung ausgezeichnet bewährt. Wir finden sie auf Figur 27 mit abgebildet. Sie besteht in Folgendem: Von der Luftpumpe *A* geht ein Rohr durch einen Stopfen bis in den Hals einer Flasche *B*, welche Quecksilber enthält, und durch die zweite Durchbohrung des Stopfens geht ein Rohr *C*, welches zum Destillationsapparate führt, bis unter das Quecksilber. Infolgedessen mufs die durch die Luftpumpe aus dem Apparat gesogene Luft durch dieses Quecksilber hindurchgehen. Die Länge dieses zweiten Rohres betrage bis zum Punkte *D* gegen 800 mm. Mit ihm wird nach Einschaltung eines T-Stückes der zu evakuierende Apparat verbunden. Hört die Wirksamkeit der Pumpe selbst ganz plötzlich auf, so wird das Quecksilber etwa 760 mm in diesem Rohr *C* in die Höhe steigen. Da dieses aber schon bis *D* gegen 800 mm lang ist, kommt nichts davon in den evakuierten Destillationsapparat, dessen Inhalt somit niemals durch eine Unregelmäfsigkeit der Luftpumpe gefährdet ist.

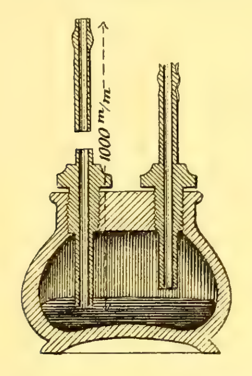


Fig. 30. Eiserner Quecksilberbehälter, welcher als Sicherheitsvorrichtung bei Destillationen im luftverdünnten Raume eingeschaltet werden kann.

Am T-Stück befindet sich ein ins Freie führendes Stück Gummischlauch *a*, welches während der Destillation durch einen Schraubenquetschhahn verschlossen ist. Der Quetschhahn ermöglicht nach ihrer Beendigung durch langsames Öffnen ein ruhiges Wiedereinströmenlassen von Luft in den evakuierten Apparat. Die weitere Abzweigung vom Rohre *C* führt zum Manometer *M*.

Kähler und Martini, Berlin, haben die Vorrichtung verbessert, indem sie das am Boden stehende Quecksilbergefäfs nebst den zum Tische hinaufführenden Glasröhren aus Eisen (siehe Fig. 30) anfertigen liefsen. Der Gebrauch des Apparats im übrigen wird dadurch in keiner Weise beeinflufst, nur sind die auf dem Boden des Raumes stehenden Teile unzerbrechlich.

Der Quetschhahn *R* ermöglicht die Regulierung der zum Aufheben des Stofsens durch die zu destillierende Flüssigkeit perlenden Luft, und die Verengung des Glasrohrs bei *V* verhindert ein übermäfsig schnelles Hinaufspringen des Quecksilbers nach dem Abstellen der Luftpumpe.

Manometer (Vakuummeter).

Die in Verwendung stehenden Manometer sind nichts anderes als abgekürzte Quecksilberbarometer. Fig. 26 stellt ein solches von transportabler Form dar, wie es meistens bei Vakuumdestillationen benutzt wird. Die auf Spiegelglas angebrachte Skala gestattet ein recht genaues Ablesen des während der Destillation im Apparate noch vorhandenen Drucks.

VIS[1] hat darauf hingewiesen, dafs diese U-förmigen Vakuummeter den Nachteil haben, bald ungenau zu werden, zumal dann, wenn das Quecksilber einige Male schnell in den geschlossenen Schenkel zurückgeschlagen ist.

Hierbei springt bekanntlich auch öfter der Kopf des geschlossenen Endes ab, indem er dem Anprall des Quecksilbers nicht zu widerstehen vermag. Verfasser hat an seinen Apparaten diesen letzteren Übelstand seit vielen Jahren dadurch endgültig beseitigt, dafs er das Rohr sich ziemlich dicht unterhalb des geschlossenen Schenkels sehr stark verengen läfst. Indem das hinaufspringende Quecksilber sich jetzt durch diese enge Stelle zwengen mufs, verliert sein Stofs so sehr an Kraft, dafs das Zerschlagen des Apparats niemals mehr eintritt.

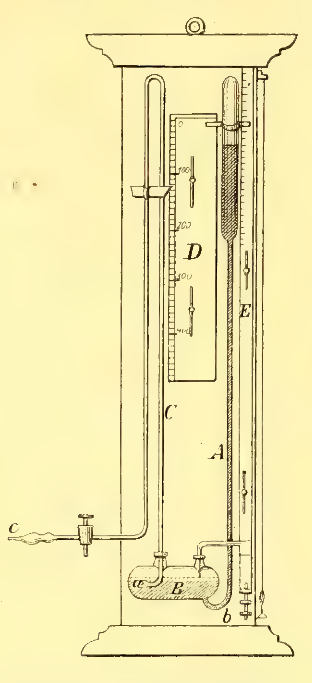
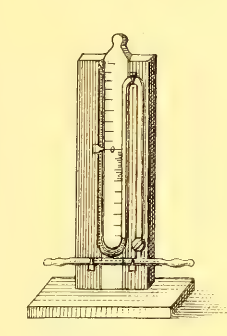


Fig. 32. Manometer für genauere Druckablesungen.

Bei schnellem Zurückschlagen des Quecksilbers wird aber nach VIS stets etwas Luft mitgerissen, und damit ist dann ein dauernder Fehler vorhanden. Da man von Metallvakuummetern von vornherein keine grofse Genauigkeit erwarten kann, hat er folgendes Vakuummeter, das diesen Übelstand nicht zeigt, konstruiert, das sich bei ihm seit längerer Zeit gut bewährt hat.


Fig. 31. Manometer.

Es ersetzt zugleich im Laboratorium ein Barometer.

Das Gefäfs *B* des Heberbarometers *A* hat eine besondere, nämlich gröfsere Form als gewöhnlich. In dasselbe taucht die mit dem zu evakuierenden Raume zu verbindende Röhre *C*, welche an dem einen Ende *a* ausgezogen und in entgegengesetzter Richtung vom Barometerrohr umgebogen ist, natürlich so, dafs die Öffnung bei *a* noch unter dem Quecksilber steht. Dieses ebenso wie die Biegung bei *b* an dem Barometerrohr hat den Zweck, beim Abstellen der Luftleere etwa mitgerissene Luft aus dem Barometervakuum fern zu halten. An dem anderen Ende von *C* befindet sich ein Dreiweghahn, welcher eine Kommunikation des Endrohrs *c* sowohl mit dem Rohre *C*, als mit der Atmosphäre gestattet. Am Rohre *C* ist ein verschiebbarer Zeiger angebracht. Zwischen beiden Röhren *A* und *C* ist weiter ein in Millimeter geteilter Mafsstab so verschiebbar, dafs der Zeiger oben an seinem Nullpunkte auf die Barometerhöhe eingestellt werden kann. Neben *A* ist ein ebenfalls in Millimeter geteilter Mafsstab verschiebbar, welcher sich mittels Stellschraube verschieben läfst, so dafs der Nullpunkt auf den unteren Queck-

[1] *Ch. Z.* 24. 37.

silberspiegel in *B* eingestellt werden kann. Der Nullpunkt ist in der bei Barometern üblichen Art durch eine Spitze festgelegt. Mittels des an *C* angebrachten verschiebbaren Zeigers mifst man die Entfernung des herrschenden Vakuums von der absoluten Luftleere an dem zwischen *C* und *A* sich befindenden Mafsstab *D* ab. An der Seite hängt ein Lot. Das Ganze ist auf Holz montiert und zum Aufhängen eingerichtet. Verfertigt wird der Apparat von Kramer in Freiburg i. B.

Die Destillationskolben.

Die regelmäfsige Anwendung der Vakuumdestillation mit ihren grofsen Vorteilen wird sehr erleichtert, wenn man sich eine Anzahl von Destillierkolben verschiedenen Inhalts aber mit gleich langen und gleich weiten Hälsen und Abflufsröhren anfertigen läfst, sowie stets die gleiche Rohrstärke zur Herstellung der Capillarenspitze benutzt, so dafs dauernd dieselben Stopfen verwendet werden können.

Wir wissen, dafs zur ruhigen Destillation im fast luftleeren Raume das Durchperlen eines Luftstroms (oder indifferenten Gasstroms) durch die zu destillierende Flüssigkeit nötig ist. Auf Abbildung 23 sehen wir, wie dieses sich an einer gewöhnlichen Retorte und natürlich ebenso gut an einem Kolben erreichen läfst. Durch einen doppelt durchbohrten Stopfen führt man erstens ein Thermometer, und zweitens ein an seinem unteren Ende innerhalb der Retorte zu einer Capillare ausgezogenes Glasrohr.

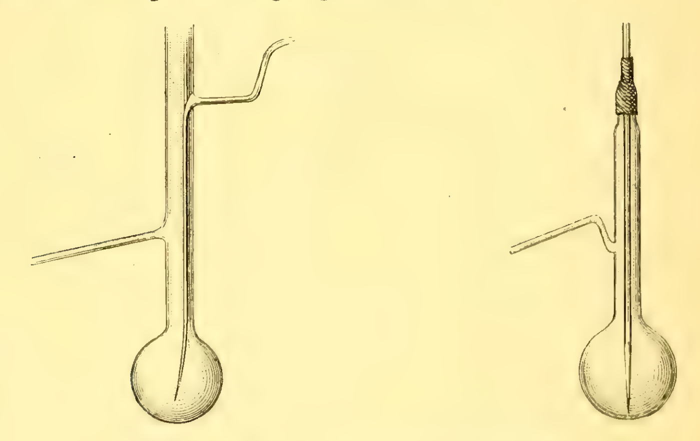


Fig. 33. Destillationskolben nach Anschütz.

Anschütz hat dann die Kapillare, wie nebenstehend abgebildet ist, gleich in einen Kolben mit einschmelzen lassen oder, wenn ein Thermometer anzubringen nicht nötig ist, die Kapillare mittels Gummischlauchs in dem ausgezogenen Halse eines Kolbens zu befestigten empfohlen, welche letztere Anordnung in ihrer Einfachheit viel für sich hat.

Hinsichtlich des weiteren Abdichtens der Apparate wollen wir hier gleich erwähnen, dafs man lange Zeit des Dichthaltens halber, wenn möglich, keine Kork-, sondern nur Kautschukstopfen bei der Zusammenstellung der-

artiger Apparate anwandte. Dann theilte aber Brühl[1] mit, dafs zum Dichten von etwaigen Korkverschlüssen dicke Kollodiumlösung die besten Dienste thut. Die Korke werden durch diese wie glasiert und ebenfalls absolut luftdicht. Hiernach sind diese also nicht als ganz ausgeschlossen zu betrachten, was für einfach ausgestattete Laboratorien, in denen nicht gleich Kautschukstopfen von jeder Gröfse vorhanden sind, immerhin von Interesse ist. Später ist Brühl[2] nochmals auf diesen Punkt zurückgekommen, indem er angiebt, dafs er jetzt bei Vakuumdestillationen immer Kautschukstopfen benutzt, zumal sie auch bei hohen Temperaturen nicht mehr als Korkstopfen angegriffen werden, indem sie, wenn in geeigneten Abständen angebracht, von den heifsen Dämpfen kaum erreicht werden.

Weiter empfiehlt sich nach Hell und Jordanoff[3] bei Benutzung von Kautschukstopfen das zu einer Kapillare ausgezogene Rohr, durch eine besondere Klammer festzuhalten, indem es nach ihnen öfters vorkommt, dafs diese Glasröhre während der Destillation infolge des Erweichens des Kautschuks, der dann allzu sehr den heifsen Dämpfen ausgesetzt war, was vielleicht nicht immer zu vermeiden ist, in die Retorte hineingeprefst wird, wodurch ihre Kapillare abgebrochen und die im schönsten Gange befindliche Destillation auf das Störendste unterbrochen wird. Die Anschützschen Kolben mit eingeschmolzener Kapillare bringen den Nachteil mit sich, dafs sich die Kapillare, sobald der Destillationsrückstand stark schmierig ist, schwer oder gar nicht reinigen lässt. Unter Benutzung des von Anschütz angewandten Prinzips hat dann Lederer[4] durch eine kleine Abänderung des gewöhnlichen Fraktionskolbens den erwähnten Übelstand vermieden. Dieselbe besteht darin (s. Fig. 34), dafs zwischen dem eigentlichen Siede-

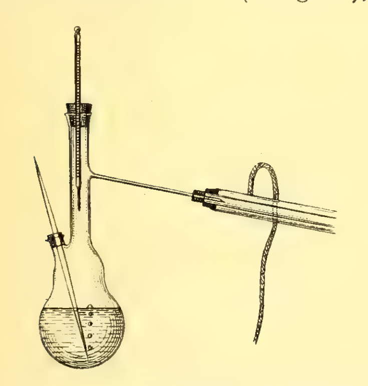


Fig. 34. Destillationskolben nach Lederer.

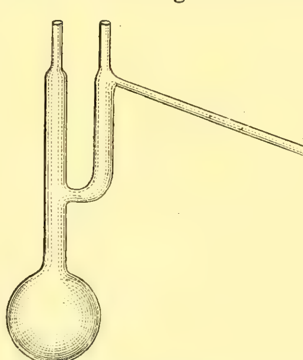


Fig. 35. Destillationskolben nach Claisen.

gefäfs und dem Steigrohr ein cylindrisches Gefäfs eingefügt wurde, das an dem eingezogenen Teil einen Ansatz trägt. In diesen wird mittels Stopfens ein an beiden Enden kapillar (möglichst fein) ausgezogenes Glasrohr eingesetzt. Das in den Siederaum mündende Kapillarende kann durch geeignete Stellung des Stopfens und infolge seiner Biegsamkeit leicht bis zur tiefsten Stelle des Kochgefäfses geführt werden, so dafs die Wirkung der Ka-

[1] *B.* 24. 3375. — [2] *B.* 26. 2510. — [3] *B.* 24. 637. — [4] *Ch. Z.* 19. 751.

pillare bis zum letzten Augenblicke der Destillation zur Geltung kommt. Der Apparat ist von Bender und Hobein in München zu beziehen.

Der Kolbenhals bei den CLAISENschen[1] Destillationskolben, welches die gegenwärtig wohl am meisten benutzten sind, und zu deren Besprechung wir jetzt übergehen, ist im Anschluſs an das auf S. 31 besprochene KAHLBAUMsche Normalsiederohr, zweiteilig. Das eine Stück dient zum Einbringen des Kapillarrohrs, der seitliche Ansatz zur Aufnahme des Thermometers. Die oberen Öffnungen sind von solcher Weite, daſs ein Stück Kautschukschlauch bequem hinübergezogen und andererseits das Kapillarrohr und das Thermometer noch leicht durchgeschoben werden können. Sie können aber natürlich auch genügend groſs für einfach durchbohrte Stopfen sein. Man vermeidet hier jedenfalls die Übelstände, welche die Anwendung der doppelt durchbohrten Kautschukstopfen mit sich bringt, nämlich das häufige Abbrechen der Kapillarfäden und das Zerdrücktwerden der Thermometer. Auſserdem ist von ganz besonderer Wichtigkeit, daſs bei ihnen bei stoſsweisem Sieden ein Überschleudern der Flüssigkeit bis in den Kühler hier schon an sich weniger möglich, als bei einem einfachen Kolbenhals ist. So gut wie ganz kann es vermieden werden, wenn man in das Seitenrohr, das dann oben nicht verengt sein kann, gröbere Glasstücke, die nicht in den Siedekolben zu fallen vermögen, einfüllt, welche den Stoſs der aufwärts geschleuderten Flüssigkeit brechen.

Noch sicherer wird dieses erreicht, wenn man einem Vorschlag von ANGELI[2] folgt. Nach ihm kommt es nämlich manchmal vor, daſs trotz aller Vorsichtsmaſsregeln bei kleinen Flüssigkeitsmengen Überhitzungen eintreten, durch die ein Teil der Flüssigkeit in die Vorlage geschleudert wird. Zur Vermeidung des Übelstandes füllt er nun den Destillierkolben fast vollständig mit Glaswolle, und erst, nachdem diese die Flüssigkeit aufgesogen hat, destilliert er aus einem Bade.

Den Raum über den groben Glasstücken kann man, wie CLAISEN weiter empfiehlt, — natürlich nur bei Flüssigkeiten von nicht zu hohem Siedepunkte, — mit Glasperlen ganz oder teilweise ausfüllen, und so die Vorteile der HEMPELschen Kolonne mit der Vakuumdestillation verbinden. Auf letztere Weise hat er viel raschere Trennungen und viel schärfere Siedepunkte erzielen können als bei dem gewöhnlichen Verfahren. Indes auch schon ohne die Glasstücke und Glasperlen machen sich infolge des vom Dampf zurückgelegten längeren Weges die Unterschiede des Erhitzens über freier Flamme und der Destillation aus einem Bade, welch letzteres Verfahren Verfasser also stets anwendet, nicht in dem Maſse geltend, wie bei dem einfachen Kolbenhalse.

Die Vorlagen.

Hat man Flüssigkeiten im luftverdünnten Raume zu destillieren, so kann man sich meist der gewöhnlichen Vorlagen bedienen, wie Fig. 23 zeigt. Erstarrt das Übergehende jedoch rasch, so müssen Verstopfungen im Kühlrohr eintreten, da man es an der Stelle, wo sich Kautschukverbindungen befinden, nicht von auſsen anwärmen kann. In solchem Falle bedient man sich deshalb direkt an die Kolben angeschmolzener Vorlagen von genügendem Fassungsraum. In ihnen kann dann das Erstarrende auch während der

[1] *Ann.* 277. 178. — [2] *C.* 1893. 2. 936.

Destillation durch Wiederanwärmen zum Schmelzen gebracht werden. Von den beiden abgebildeten Formen rührt die erste, sowie die Idee selbst, von ANSCHÜTZ, die zweite Form von MUENCKE her.

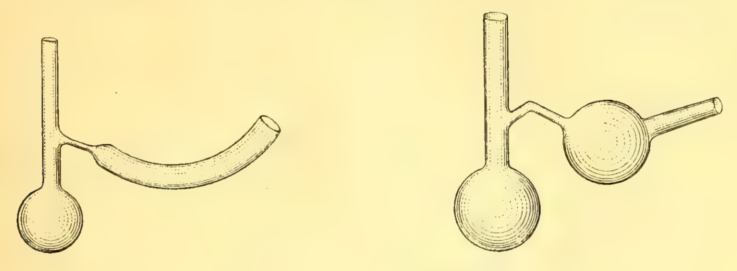


Fig. 36. Destillationskolben mit angeschmolzener Vorlage.

Also derartig kurze Ansätze genügen meist schon bei Destillationen im luftverdünnten Raume als Kühlvorrichtung, namentlich wenn man sie in Eiswasser legt oder, nachdem man sie mit Fliefspapier umwickelt hat, mit Wasserleitungswasser berieselt. Fast stets reicht, falls diese Vorrichtung nicht genügt, aber ein längeres Glasrohr als Kühler infolge der Luftkühlung aus. Wirkliche Wasserkühler, wie wir sie auf Fig. 37 und Fig. 33 sehen, sind nur selten nötig.

Fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum.

Um bei Vakuumdestillationen die Vorlagen wechseln zu können, ohne die Destillation selbst unterbrechen zu müssen, sind zahlreiche Apparate angegeben worden. Falls die Vorlagen abnehmbar sein sollen, müssen sie ermöglichen, dafs, obgleich das Vakuum im Destillationsraum erhalten bleibt, dennoch Luft wieder in die Vorlage strömt, da es sonst infolge des äufseren Luftdrucks unmöglich ist, sie los zu nehmen. Daher lassen sich an diesen Apparaten Dreiweghähne nicht umgehen, sobald es sich um gröfsere Flüssigkeitsmengen handelt, während BRÜHL[1] für kleinere Mengen diese zu vermeiden verstanden hat, wie wir an seinem Apparate sehen.

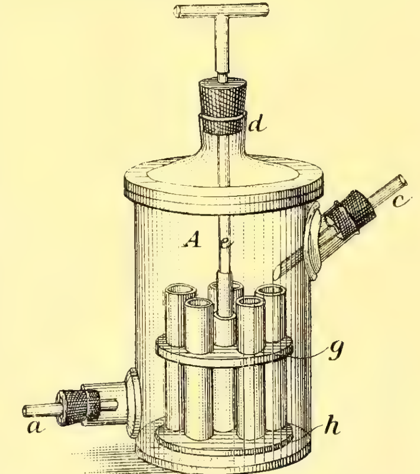


Fig. 37. Vorlage für fraktionierte Vakuumdestillation.

Der bei *a* zu evakuierende, einerseits offene und mit abgeschliffenem Rande versehene Glascylinder *A* ist durch einen aufgeschliffenen Deckel verschliefsbar. In den seitlichen Tubus des Cylinders *A* ist mittels Kautschukstopfens das Destillationsrohr *c* eingeprefst. Der centrale Tubulus *d* im Deckel

[1] *B.* 21. 3339 u. 26. 2510.

wird von einem mit Griff versehenen Glasstabe *e* durchsetzt, dessen Dichtung ebenfalls mittels eines Kautschuksstopfens geschieht. Dieser Glasstab reicht fast bis zum Boden des Cylinders *A* und ist in einiger Entfernung vom unteren Ende durchbohrt. In die Bohrung ist ein Stift eingelassen, an welchen mittels Bajonettverschlusses der Rezipientenhalter angehängt werden kann. Dieser besteht aus einer Hülse, an welcher die Scheiben *g* und *h* befestigt sind. In ihre kreisförmigen Ausschnitte werden die als Vorlagen dienenden Probiergläser eingesetzt.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist es möglich, nach dem Evakuieren des Cylinders *A* die Scheiben in ihm zu drehen, und so das Destillat fraktioniert in den einzelnen Gläschen aufzufangen, ohne irgend etwas am Apparate öffnen zu müssen. Als Dichtungsmittel für Deckel und Cylinder soll eine Mischung aus gleichen Teilen Wachs und Schweineschmalz dienen (s. S. 50). Der schon vor 12 Jahren konstruierte Apparat hat sich sehr bewährt und wird viel benutzt.

Wir geben weiter noch die Abbildung und Beschreibung zweier von Lederer[1] angegebenen Vorlagen wieder. An sie soll sich die neueste, von Fogetti angegebene Form schliefsen und fügen wir hieran Abbildung und Beschreibung eines von Bender und Hobein in München gelieferten Apparats, der sich nach des Verfassers Erfahrungen ausgezeichnet bewährt. Wir glauben, dafs man mit einem dieser Apparate stets zum gewünschten Ziele gelangen wird, und gehen auf die anderen vorgeschlagenen Konstruktionen deshalb nicht weiter ein.

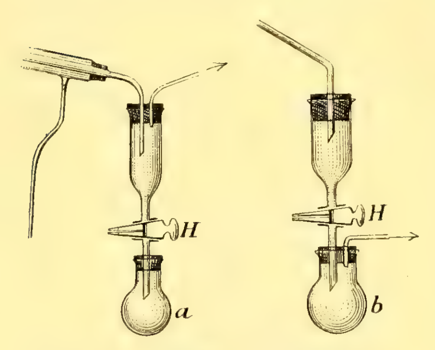


Fig. 38. Vorlagen für fraktionierte Vakuumdestillation.

Auf Fig. 38*a* sehen wir, wie das aus einem Kühler kommende Destillat in einen Vorstofs läuft, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen ein zweites Rohr zur Luftpumpe führt. Der Dreiweghahn *H* gestattet auch das als Vorlage dienende Kölbchen mit dem Destillationsapparat so zu verbinden, dafs es ebenfalls luftleer gepumpt wird. Will man es abnehmen, nachdem eine Fraktion bei bestimmtem Siedepunkt übergegangen ist, so stellt man nunmehr den Dreiweghahn um, dafs wohl das Vakuum im Destillationsapparat bei fortarbeitender Pumpe erhalten bleibt, aber Luft in das Vorlagekölbchen treten kann. Hierauf kann man es abnehmen, durch ein anderes ersetzen und nach erneuter Hahnumstellung mit dem Fraktionieren fortfahren.

Fig. 38b gestattet während der Abnahme des Vorlagekölbchens nach entsprechender Umstellung des Dreiweghahns *H* die Luftpumpe abzustellen, und nach Ersatz desselben durch ein anderes erst dieses wieder luftleer zu pumpen, bevor man es von neuem mit dem Destillationsapparat in Verbindung setzt. Dieses ist bei 38a nicht angängig. Doch wird das geringe Luftquantum im Kölbchen durch eine gute Wasserluftpumpe so schnell nach dem Öffnen des Dreiweghahns abgesogen, dafs es nicht viel zu bedeuten hat.

[1] *Ch. Z.* 19. 751.

Fogetti[1] hat ganz neuerdings also folgenden Apparat zum fraktionsweisen Auffangen des Destillats bei Destillationen im luftverdünnten Raume angegeben, der sich ihm in dreijähriger Benutzung aufs beste bewährte.

Er umgeht wie der Brühlsche Apparat die Nothwendigkeit, dafs beim Wechsel der Vorlage jedesmal die Destillation unterbrochen werden mufs, und besteht aus drei durch Verschmelzen luftdicht in einander gefügten Scheidetrichtern. Jede der drei Kugeln ist in entsprechender Höhe mit einem seitlichen Ansatz mit Glashahn versehen, die oberste Kugel trägt aus praktischen Gründen sogar zwei solcher Ansätze. Das Arbeiten mit dem Apparat gestaltet sich folgendermafsen. Hahn *c* steht mit der Saugpumpe in Verbindung. Bei geschlossenen Hähnen *d*, *e* und *f* und offenen Hähnen *a*, *b* und *c* wird die erste Fraktion in der

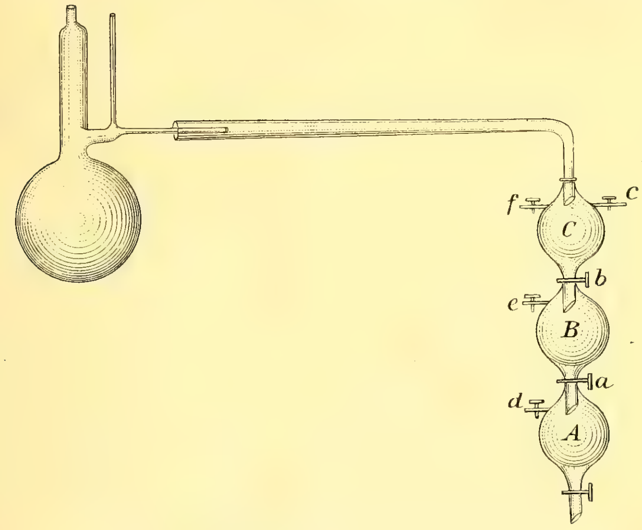


Fig. 39. Apparat für fraktionierte Vakuumdestillation.

Kugel *A* aufgefangen. Beim Wechseln der Fraktion wird Hahn *a* geschlossen und Kugel *A* entleert. Die zweite Fraktion sammelt sich in Kugel *B*. Beim Wechseln derselben wird Hahn *b* geschlossen und Kugel *B* entleert. Während die dritte Fraktion sich in Kugel *C* ansammelt, werden Kugeln *A* und *B* vermittelst einer eigenen Saugpumpe evakuiert, bis dieselbe Verdünnung wie in Kugel *C* erreicht ist. Um nun eine vierte Fraktion aufzufangen, wird der Inhalt von Kugel *C* durch Öffnen der Hähne *a* und *b* nach Kugel *A* gebracht und Hahn *a* geschlossen. Während die vierte Fraktion in Kugel *B* aufgefangen wird, wird Kugel *A* entleert etc. Dieser Apparat lässt sich auch durch Zusammenfügen von Scheidetrichtern unter Anwendung von doppelt durchbohrten Gummistopfen und gebogenen Glasröhren mit Quetschhähnen improvisieren.

Wir geben nun noch zum Schlufs die Abbildung des erwähnten vollkommen montierten gröfseren Apparates für fraktionierte Destillation im luft-

[1] *Ch. Z.* 1900, 374.

verdünnten Raum, der ebenfalls mit Hilfe einiger Glashähne herstellbar ist. Das äufsere Rohr eines CLAISENschen Kolbens sehen wir mit Glassplittern gefüllt, und über diesen das Thermometer. Die Destillation erfolgt aus einem Metallbade, dafs wie auch KRAFFT[1] empfiehlt, WOODsche Legierung enthält. Das Destillat gelangt direkt in eine Art von Vorstofs, indem sich nur höchst selten Kühler einzuschalten als nötig erweist. An dem Vorstofs sitzt einmal ein Hahn *C* mit nicht zu enger Bohrung, der zur Vorlage führt, zweitens steht dieser Vorstofs durch ein Rohr *A*, welches durch eine geeignete Biegung den Ablauf von Destillat unmöglich macht, mit dem Vakuumreservoir, der Luftpumpe und dem Manometer in Verbindung. Als

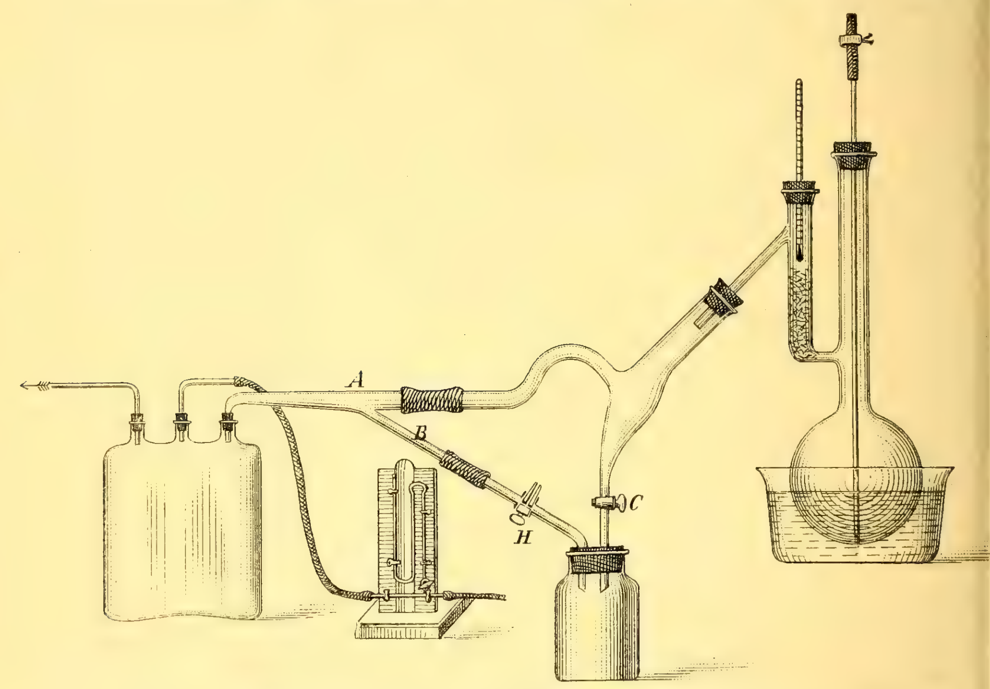


Fig. 40. Gröfserer Apparat für fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume.

Vakuumreservoir dient eine etwa 3 l haltende, dreifach tubulierte Flasche. Von der Vorlage führt aufserdem mittels doppelt durchbohrten Stopfens ein Rohr *B* nach dem Rohr *A*. Auch das Rohr *B* ist durch einen Hahn *H* absperrbar, der aber an dieser Stelle ein Dreiweghahn ist. Er ermöglicht, sobald die Vorlage gewechselt werden soll, sie ohne Aufhebung des Vakuums im Destillationsraum mit der äufseren Luft in Verbindung zu setzen und so abnehmbar zu machen. Das während des Auswechselns der Vorlage ankommende Destillat sammelt sich in der kurzen Zeit, die dieses erfordert, über dem Hahn *C*, und läuft nach wiederhergestelltem Vakuum in die neu herangebrachte Vorlage. Um den Apparat beweglicher zu machen, sind die Röhren

[1] *B*. 28. 2588.

A und *B* durchschnitten, und mit Kautschukröhren wieder verbunden. Selbstverständlich kann man an Stelle der in der Abbildung wiedergegebenen Vorlage auch die drehbare Vorlage Brühls einschalten.

Abhaltung der Feuchtigkeit.

Ist die von der Wasserluftpumpe her in den Apparat tretende Feuchtigkeit störend, so schaltet man zwischen beiden ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes Rohr ein.

Andererseits braucht man hochsiedende Oele nicht erst, wie es bei gewöhnlichen Destillationen, um bei diesen das Stofsen zu vermeiden doch stets zu empfehlen ist, durch irgend ein Trockenmittel, wie Chlorcalcium, vom Wasser zu befreien, sondern man kann sie bei vermindertem Druck direkt destillieren, indem hier zuerst das Wasser übergeht. So teilt Kroevenagel[1] mit, dafs, wenn man im Destillationsapparat rohen Methylendimalonsäureester bei 12 mm Druck längere Zeit auf 50^0 erwärmt, alles Wafser fortgeht, worauf der Ester selbst zwischen 190^0 und 200^0 ruhig überdestilliert.

Die Tiefe des Minderdrucks während der Destillation nebst Regulierung des Vakuums.

Vor 15 Jahren empfahl noch Krafft[2] speziell unter einem Druck von 100 mm Quecksilber zu arbeiten, in dessen Höhe seine geringfügigen Schwankungen weit weniger auf den Stand des Thermometers influieren, als bei sehr kleinen Pressionen. Unter diesem tritt, wie er bemerkt, aufserdem das im letzteren Falle bereits ganz besondere Vorsicht zu seiner Vermeidung erfordernde Stofsen siedender Flüssigkeiten, über das wir bereits ausführliches gehört haben, kaum jemals auf. Er liegt aber zur vollständigen Schonung vieler Körper bereits tief genug. Namentlich aus dem als vorletzten angeführten Grunde will es mir scheinen, als ob bei einem Druck von 100 mm weit weniger gearbeitet wird, als vielleicht angebracht ist. Sehr häufig mag es bei ihm möglich sein, mit dem gleichen Erfolge, an Stelle eines komplizierteren, einen ganz gewöhnlichen, etwa aus einem Claisenschen Kolben und einer Retortenvorlage hergestellten Apparat zu benutzen, den man luftdicht mit der Luftpumpe verbindet, wobei, wenn man Glassplitter ins Aufsenrohr giebt, jedes Luftdurchsaugen überflüssig sein mag.

Um die Pressionen in einem so einfachen Apparate stets bis auf mindestens 0,1—0,5 mm genau im Apparat wieder herstellen zu können, schaltet Krafft zwischen Apparat und Luftpumpe eine starkwandige Flasche *A* (Fig. 41) ein, welche bei genügender Gröfse zugleich den Gang etwa ausnahmsweise unregelmäfsig arbeitender Luftpumpen nahezu vollkommen reguliert, die also als Vakuumreservoir fungiert. Kommuniziert nun dieser Raum mit der Atmosphäre (resp. einem Wasserstoffgas- oder Kohlensäuregasometer) vermittelst des mit zwei Hähnen versehenen Apparats *B*, deren äufserer in eine feine Spitze endigt, so vermag man mit geringer Übung jeden beliebigen Stand des Manometers zu fixieren, zumal wenn man den Wasserzuflufs der Pumpe schon ungefähr auf den betreffenden Druck eingestellt hat, und dieser Stand bleibt stundenlang unverändert.

---

[1] *B.* 27. 2346. — [2] *B.* 15. 1692.

Einen anderen Regulator hat KAHLBAUM[1] angegeben, der bei dieser Gelegenheit sich 5 Jahre nach KRAFFTS[2] Vorschlag dahin äufserte, dafs man zur vollen Ausnutzung der Vorteile der Destillation im luftverdünnten Raume erst dann komme, wenn der Druck auf oder unter 25 mm gesunken ist. Diese Anschauung ist jetzt auch allgemein, vielleicht also zu Unrecht, acceptiert, und da die jetzt gebräuchlichen Wasserluftpumpen ein Vakuum von 15 mm und weniger mit Leichtigkeit liefern, pflegt meist bei diesem gearbeitet zu werden.

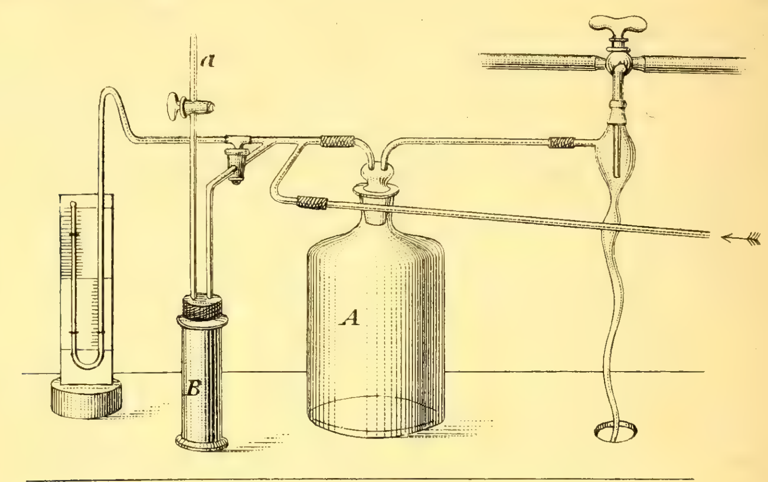


Fig. 41. Vakuumdestillation mit Druckregulator.

KRAFFT[3] hat dann im Jahre 1895 mit WEILANDT gezeigt, dafs man im wirklich luftleeren Raume allerdings Resultate erhält, die die selbst bei sehr niedrigen Drucken erzielbaren wiederum gänzlich hinter sich lassen. Die Notwendigkeit der Destillation im wirklich luftleeren Raume wird aber immer nur Ausnahmefall sein. Die zur Herstellung solcher Luftleere von ihm benutzte Pumpe ist im vorangehenden bereits beschrieben. Sein erster grofser, mit der neuen Methode erzielter Erfolg war bekanntlich die Darstellung von Milchsäure in krystallisiertem Zustande,[4] worum man sich über ein Jahrhundert vergeblich bemüht hatte. Destilliert man Milchsäure bei irgendwie höherem Druck, so bleibt sie entweder wasserhaltig, oder verliert teilweise Wasser und geht in Laktid oder Milchsäureanhydrid über, worauf die eigentliche Säure nicht mehr krystallisiert. Bei dem von ihm mit der beschriebenen Luftpumpe erzielten Vakuum blitzt, wie er nachher fand, bereits das Kathodenlicht auf, und so bezeichnet er jetzt seine Methode als:

Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts.[5]

Die Vakuumdestillation im strengsten Sinne des Wortes ist bis zu dieser Lösung der Frage durch KRAFFT eine nur unvollkommen gelöste Aufgabe

[1] *B.* 25. 2885. — [2] *B.* 20. 1834. — [3] *B.* 29. 1316. — [4] *B.* 28. 2591.
[5] *B.* 29. 1317.

geblieben, wie man aus den Erfolgen seiner Versuche zu schliefsen berechtigt ist. Dieser Mifserfolg ist wesentlich zwei Ursachen zuzuschreiben. Wie er zunächst zeigte, ist die Messung tiefster Drucke oder richtiger gesagt, des Verschwindens derselben vermittelst der Quecksilbermanometer eine unsichere und für die eigentliche Vakuumdestillation daher ungenügende Methode, so dafs man kein sicheres Urteil über den Minderdruck, bei welchem man arbeitet, auf diesem Wege haben kann. Sodann gelingt es nur bei solchen Substanzen, die unter gewöhnlichem Druck sehr schwer und meist nicht ganz unzersetzt flüchtig sind, die Siedetemperatur beim völligen Vakuum mit Leichtigkeit und Schärfe zu bestimmen, da alle anderen Körper bei 0 mm Druck entweder gasförmig sind, oder die Flüchtigkeit des Äthers und Chloroforms besitzen, was die Herstellung eines grofsen Vakuums natürlich sehr erschwert.

Da also Manometer hier als Druckmesser nicht mehr brauchbar sind, verbindet er seinen Apparat mit einer Hittorfschen Röhre, in der das Aufblitzen des Kathodenlichts das Verschwinden jeden mefsbaren Drucks, oder wohl richtiger das Vorhandensein eines völligen Vakuums anzeigt.

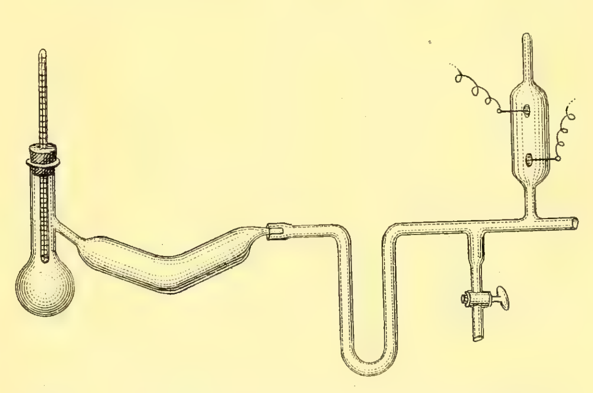


Fig. 42. Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts.

Bei den Milchsäuredestillationen erschien es ihm seiner Zeit in Rücksicht auf etwaige Wasserabspaltung nötig, zwischen dem Destillationsapparat und der Pumpe ein Chlorcalciumrohr mit lockerem Wattepfropfen einzuschalten, um jede Möglichkeit einer Stauung von Dampfspuren, — die längere Zeit fortgesetzt, einen etwas höheren Druck im Siedeapparat gegenüber dem durch das Manometer angezeigten, veranlassen können — zu beseitigen. Bei den folgenden Versuchen konnte dieses Chlorcalciumrohr weggelassen werden. Bei Eiskühlung der Vorlage kommen dann für Substanzen, die im Vakuum bei 100° und darüber sieden, keine den Gang des Versuchs störenden Dampfmengen in die direkt vermittelst eines Glasrohrs angeschlossene und kontinuierlich arbeitende Quecksilberpumpe. Wo Luft und Gase ganz fehlen, ist offenbar die Bildung von schwer kondensierbaren Nebeln und Bläschen, welche bei der gewöhnlichen Destillation doch häufig sehr stört (siehe S. 22), nicht möglich und bei hinreichender Abkühlung bleibt das Destillat im flüssigen oder erstarrten Zustande, bis auf schwer wahrnehmbare Spuren, vollständig in der Vorlage zurück. Neben der Abkühlung der Vorlage besteht ein kleiner Kunstgriff, um das Übergehen von Dämpfen in die Pumpe zu vermeiden und zugleich auch den Druck auf das äufserste Minimum zu reduzieren, darin, dafs man von Anfang an eine kleine Substanzmenge in die Vorlage giebt und womöglich in dünner Schicht an deren Wandung erstarren

läſst. Eine solche Schicht übt augenscheinlich auf geringe Dampfspuren, namentlich zu Anfang des Versuchs, eine gröſsere Anziehung aus, als es die nackten Glaswände thun.

Die HITTORFsche Röhre für diese Art der Destillation kann man in sehr einfacher Weise aus cylindrischen, 6 cm langen und 2 cm weiten Glasröhren herstellen, in die man in Scheibchen endigende Platinelektroden in einer Distanz von 3 cm einschmilzt. Da die jedesmalige Prüfung nur kurze Zeit dauert, bleibt dieser äuſserst einfache, natürlich auch durch bessere Röhren ersetzbare Apparat recht lange brauchbar. Licht giebt er bereits bei Anwendung eines BUNSENschen Elements und eines ganz kleinen RUHMKORFFschen Funkeninduktors.

Sobald sich das apfelgrüne Kathodenlicht an den Wänden des Glases zeigt, muſs in den der Pumpe zunächst, also vor den Dämpfen des siedenden Körpers liegenden Teilen des Apparats die dem Kathodenlicht entsprechende auſserordentlich weitgehende Verdünnung von etwa ein Millionstel Atmosphäre eingetreten sein.

Für die Siedepunktsbestimmungen, deren Erfolge im Nachstehenden teilweise als Beispiele mitgeteilt werden, bedienten sich KRAFFT und WEILANDT stets eines Destillationskolbens von ca. 15 ccm Inhalt.

Das Thermometer war so eingesetzt, daſs es sich 20—30 mm über der siedenden Flüssigkeit befand, so daſs über der Quecksilberkugel bis zum Abfluſsrohr eine Dampfsäule von 25—30 mm vorhanden war, und die Dämpfe noch weitere 35—40 mm hoch stiegen. Letzteres wurde auch bei flottem Destillieren stets innegehalten, wenn der Hals des Kolbens noch einige Centimeter höher war, wodurch der Kautschukpfropfen geschont wurde. Sämtliche Destillationen sind sonach mit einer Dampfsäule von 60—70 mm Höhe über der Thermometerkugel ausgeführt.

Der Destillierkolben steht durch Kautschukschlauch oder durch einen Schliff mit einer Glasröhre in Verbindung, an welche die HITTORFsche Röhre in der abgebildeten Weise angeschmolzen ist. Die Vakuumablesung wird somit im Destillationsraume selbst ausgeführt, und man kann sicher sein, daſs über den destillierenden Dämpfen stets der gleiche, fast verschwindende Druck sich befindet.

Für die Bestimmung werden jedesmal 3—4 g Substanz eingefüllt, und der Versuch wird abgebrochen, sobald sich noch etwa 1 g Substanz im Kolben befindet. Die Vorlage bedeckt man mit nassem Flieſspapier und Eisstückchen, was wohl stets zur völligen Kondensation bei schwerer flüchtigen Körpern ausreicht. Wir lassen jetzt einige Angaben über Siedepunkte bei 15 mm Druck und in der gänzlichen Luftleere folgen:

Substanz	Siedepunkt im Vakuum	Siedepunkt bei 15 mm	Differenz
Heptadekan $C_{17}H_{36}$	81,0°	170,0°	89,0°
Nonadekan $C_{19}H_{40}$	111,0	193,0	82,0
Eicosan $C_{20}H_{42}$	121,0	205,0	84,0
Tricosan $C_{23}H_{48}$	142,5	234,0	91,5
Dotriacontan $C_{32}H_{66}$	205,0	310,0	105,0
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$	138—139	215,0	77,0
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$	154,5—155,5	232,5	78,0
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$	153,0	232,5	79,5

Die Beschreibung des Verfahrens und Abbildung des Apparates zeigen, daſs KRAFFT und WEILANDT die Aufgabe der Destillation im Vakuum des Kathodenlichts so vollkommen und in so einfacher Form gelöst haben, daſs bei dem geringen Bedarf an Mitteln selbst kleinere Laboratorien sich ihrer bedienen können. Bei nochmaliger Herabsetzung des Siedepunkts um 80° wird gewiſs mancher schwerflüchtige Körper, der bei der gewöhnlichen Vakuumdestillation nur unter beginnender Zersetzung siedet, noch unverändert überzutreiben sein, worüber wir weiteres im Abschnitt „Sublimation“ finden. Für im gewöhnlichen Vakuum unzersetzt flüchtige Substanzen wird man sie natürlich nicht anwenden.

Destillation unter Überdruck.

Apparate für Destillationen unter Überdruck sind für Laboratoriumszwecke bisher nicht konstruiert worden.

Mit dem von KREY[1] für die Technik hergestellten hat ENGLER Versuche im groſsen angestellt und ist, von Fettsubstanzen ausgehend, zu Petroleumkohlenwasserstoffen gelangt.

Zu einigen Parallelversuchen im Laboratorium[2] bediente er sich im stumpfen Winkel gebogener Glasröhren, deren jede, mit ca. 30 g Substanz beschickt, zugeschmolzen und derart in einen Digestor eingesetzt wurde, daſs der leere, nach abwärts geneigte Schenkel herausragte. Nach vierstündigem Erhitzen auf ca. 350° wurden die Röhren herausgenommen, die Gase herausgelassen und diese Operation so oft wiederholt, bis die Reaktion durch Bildung eines genügend leichtflüssigen Produkts beendet schien. Die Reaktion war dabei ganz ähnlich der im KREYschen Apparate verlaufen.

Im vorangehenden Abschnitt finden wir besondere Angaben über die Destillation bezw. das Verhalten von:

---

[1] *D. R.-P.* 37728. — [2] *B.* 21. 1818 und *B.* 26. 1437.

Dialyse.

Die Dialyse ist ein Verfahren, um aus einer Lösung, die nicht krystallisierende und krystallisierende Körper nebeneinander enthält, letztere zu entfernen. Sie beruht bekanntlich darauf, dafs letztere in gelöstem Zustande durch Membranen diffundieren, was erstere nicht thun.

Ursprünglich hat man als Membran tierische Blase benutzt. Dieses ist aber jetzt ganz aufgegeben und benutzt man nur noch Pergamentpapier. Da tierische Blase niemals ganz gleichmäfsig ist, gehen durch sie stets auch Spuren kolloidaler Substanzen durch, was bei Pergamentpapier nicht vorkommt.

Eine sehr fördernde Form der Dialyse ist die in Schläuchen (siehe weiterhin). Solche fertigen Schläuche sind käuflich zu haben. Sie sind zuerst in der Kriegszeit des Jahres 1870 für die „Erbswurstfabrikation“ hergestellt worden.

Bringt man in solchen Schlauch, wie ihn und die Art seiner Befestigung Fig. 45 wiedergiebt, z. B. Kochsalzlösung und hängt ihn in einen Cylinder, so wird nichts von der Lösung nach aufsen dringen. Füllt man aber den Cylinder mit Wasser, so wird nunmehr Osmose eintreten, und der Austausch zwischen dem Kochsalz innerhalb des Schlauches und dem äufseren Wasser so lange andauern, bis die Kochsalzlösung innen und aufsen gleich stark ist. Hat man in den Schlauch zugleich etwas nicht diffundierendes, z. B. Hühnereiweifs, gegeben, so wird dieses in der Flüssigkeit innerhalb des Schlauches bleiben, so dafs es auf diesem Wege durch Erneuerung des äufseren Wassers schliefslich ganz vom Kochsalz befreit werden kann.

Da nun alle natürlich vorkommenden Eiweifslösungen auch zugleich gelöste Salze enthalten, ist dies ein sehr viel benutzter Weg, weil er der einzig brauchbare ist, um den Eiweifslösungen die mit ihnen in der Lösung gleichzeitig vorhandenen krystallisierbaren Salze zu entziehen.

Für die praktische Ausführung der Dialyse sind jetzt folgende Verfahren die gebräuchlichsten. Das erste und einfachste rührt von Graham,[1] der sich zuerst ernstlich mit den Erscheinungen bei der Dialyse beschäftigt hat, her.

Der Dialysator besteht hier noch in weiter nichts, als einem flachen Gefäfs, dessen Boden mit Pergamentpapier überbunden ist, und man läfst ihn auf der Flüssigkeit, die fast stets Wasser sein wird, schwimmen. Nach gewisser Zeit, wenn im äufseren Gefäfs im Verhältnis zum inneren sich viel Flüssigkeit befindet, ist ein grofser Teil der krystallisierbaren Körper in diese übergegangen. Als Norm des Verfahrens kann folgendes hingestellt werden:

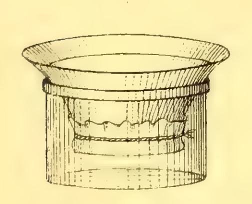


Fig. 43. Dialysator.

Man nimmt zur Beschleunigung der Diffusion die Membran recht grofs und bringt die spezifisch schwerere Flüssigkeit in den Dialysator, der so im Wasser hängt, dafs die Membran nicht nach innen hineingedrückt wird.

Zur quantitativen Entfernung der ursprünglich im Dialysator *A* vorhandenen Salze ist natürlich häufige Erneuerung des äufseren Wassers nötig.

---

[1] *J. Ch.* 3. 6. und 257.

Dadurch wird diese sich sonst durch ihre Einfachheit empfehlende Art der Dialyse unbequem und zeitraubend.

Höhere Temperatur, sowie öfteres nicht zu starkes Schütteln beschleunigt bei wässerigen Lösungen den Verlauf der Dialyse. Da sich das Verfahren um so mehr verlangsamt, je geringer der Gehalt an diffundierenden Substanzen wird, so ist es gut, den etwaigen wässerigen Inhalt von *A* nach einiger Zeit einzudampfen und neuerdings zu dialysieren.

Zur Beschleunigung des Verfahrens dienen auch doppelseitige Dialysatoren, bei denen als Gefäfs für das Wasser ein entsprechend grofses Präparatenglas dient, wie wir das auf Fig. 44 sehen.

Seitdem Schläuche aus Pergamentpapier zu Gebote stehen, ist man also meist zu diesen übergegangen, bei denen die ununterbrochene Zuführung des

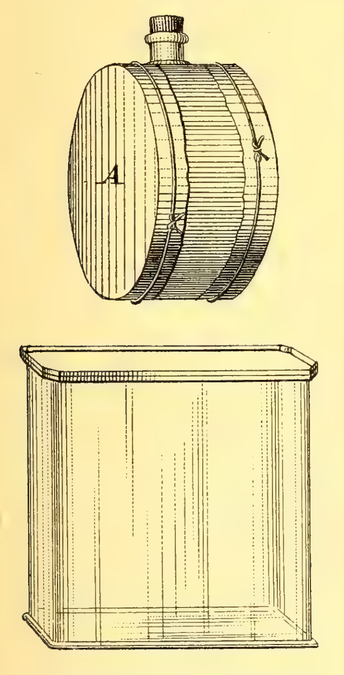


Fig. 44. Doppelseitiger Dialysator.

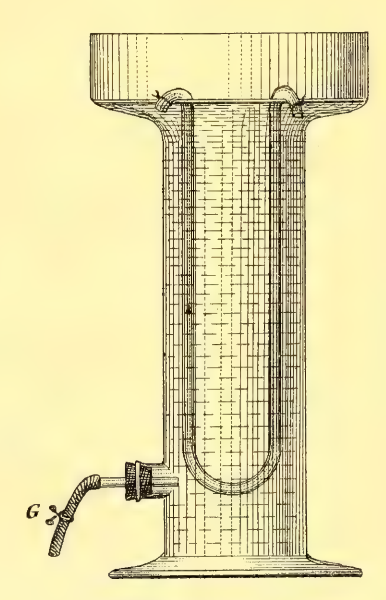


Fig. 45. Schlauchdialysator.

äufseren Wassers und damit eine Art von Auswaschen der löslichen Salze sich leicht erreichen läfst. Man benutzt für diesen Zweck einen möglichst hohen Cylinder, weil von diesem die Länge des verwendbaren Schlauches abhängt, der mit einem erweiterten Kopf versehen ist. In diesen Kopf legt man einen Glasstab, an dem die beiden Enden des Schlauches befestigt werden, nachdem er mit der zu dialysierenden Flüssigkeit gefüllt ist. Jetzt läfst man von der Wasserleitung her, nachdem der Cylinder mit Wasser gefüllt ist, ununterbrochen weiteres Wasser in ihn tropfen. Der Ablauf desselben erfolgt von unten, indem man den Quetschhahn am Gummischlauch *G* entsprechend einstellt. Diese Entleerung am unteren Teil des Cylinders hat den Vorteil, dafs die mit Salz beschwerte Flüssigkeit an der tiefsten Stelle abläuft.

Nimmt man dagegen die Dialysierung in einem gleichen Cylinder vor, der unten geschlossen ist, so mufs man mittels eines Glasrohrs das Wasser am Boden des Cylinders eintreten und oben überlaufen lassen. In diesem Falle müssen also die salzreichen schwereren Flüssigkeitsschichten nach oben gehoben werden. Immerhin läfst sich auch auf letzterem Wege ganz gut dialysieren, so dafs für die Methode der Besitz eines am Fufse tubulierten Cylinders nicht so unbedingt erforderlich ist.

Hat man genügend lange mit Wasserleitungswasser dialysiert, was man durch Prüfung des ablaufenden Wassers mittels eines geeigneten Reagenz feststellt, so verwendet man zum Schlufs einige Male destilliertes Wasser zum Füllen des Cylinders, und kann so leicht den Inhalt des Schlauchs auch chlor- und schwefelsäurefrei waschen.

Siegfried[1] ist durch das Bedürfnis nach einer schnell und zuverlässig arbeitenden Dialysiervorrichtung zur Konstruktion des nebenstehend abgebildeten Apparats veranlafst worden. Derselbe besitzt drei Glasgefäfse, von denen die beiden äufseren die Form eines gröfseren Handexsiccators, das mittelste die eines Ringes haben. Zwischen diesen mit angeschmolzenen und abgeschliffenen Krämpen versehenen Gefäfsen werden zwei Scheiben von Pergamentpapier, durch Gummiringe gedichtet, mittels federnder, an den Krämpen anliegenden, durch vier Schrauben zusammengeprefster Messingringe wasserdicht befestigt. Durch diese Pergamentpapierscheiben wird der Inhalt des Glasringes, welcher zur Aufnahme der zu dialysierenden Flüssigkeit dient, abgegrenzt.

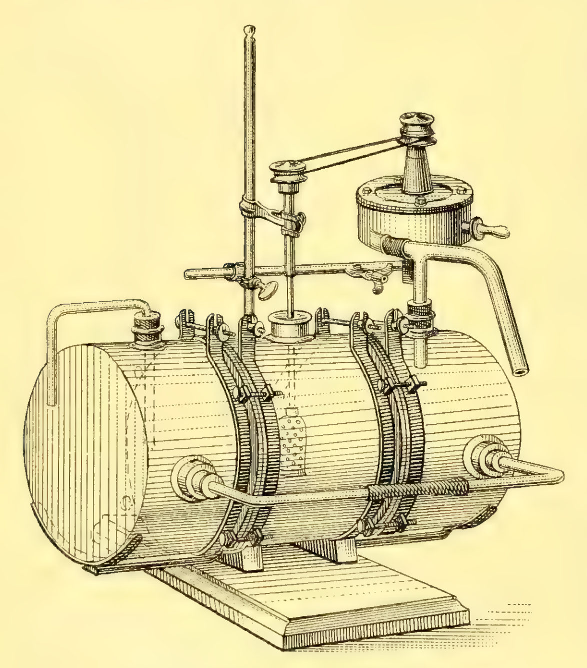


Fig. 46. Dialysator nach Siegfried.

Die beiden äufseren Gefäfse tragen je einen seitlichen und einen oberen Tubulus. Die seitlichen Tuben kommunizieren durch rechtwinklig gebogene, mittels eines kurzen Stückes Gummischlauch verbundene Glasröhren. Das mittlere Gefäfs besitzt oben einen geräumigen Tubus, durch den ein Rührer eingeführt ist. Dieser Rührer wird durch eine Wasserturbine, die sich an demselben Gestell, auf dem der Apparat montiert ist, befindet, bewegt. Mit

[1] *B.* 31. 1825.

Hilfe eines auf den oberen Tubus des in der Figur rechts gelegenen Gefäfses aufgesetzten T-Rohres wird das aus der Turbine ausfliefsende Wasser in den Apparat geleitet während der Überflufs durch das nach unten gelegene Ende des T-Rohres nach aufsen tritt. Das durch das rechte Gefäfs einfliefsende Wasser drängt das Wasser aus diesem Gefäfs durch die Verbindungsröhren in das links seitliche Gefäfs, aus dem es durch den oberen Tubus mittels einer kurz abgeschnittenen Glasröhre nach aufsen fliefst.

Bei diesem Apparate werden Undichtigkeiten, wie sie beim Knicken von Pergamentschläuchen vorkommen, vermieden. Die zu dialysierende Flüssigkeit läfst sich während der Dialyse beobachten und wird durch den Rührer unausgesetzt gemischt, so dafs die Diffusion innerhalb der Flüssigkeit eliminiert wird. Der Vorteil des auch sonst sehr empfohlenen Mischens kommt um so mehr zur Geltung, je durchlässiger die verwendete Membran ist.

Der Apparat ist von Hugershoff, Leipzig, zu beziehen. Will man in ihm zum Schlufs destilliertes Wasser verwenden, so wird man natürlich das gesamte aus der Turbine fliefsende Wasser nach aufsen ableiten.

Als Beispiel der praktischen Anwendung des Verfahrens möge eine zur Gewinnung von Pseudopepton[1] von Neumeister ausgeführte Dialyse mitgeteilt werden. Hühnereiweifs wurde von ihm schwach mit Essigsäure angesäuert und durch Aufkochen koaguliert; das Filtrat ward darauf mit Ammonsulfat gesättigt, und der durch dieses bewirkte Niederschlag abfiltriert und mit gesättigter Ammonsulfatlösung gehörig ausgewaschen. In kaltem Wasser löste sich sodann die auf diese Art erhaltene Fällung, das Pseudopepton, fast vollkommen, und durch mehrtägige Dialyse wurde das ihm von der Fällung her anhaftende Sulfat völlig entfernt, ohne dafs wesentliche Mengen der Substanz, deren Darstellung beabsichtigt war, diffundierten. Die salzfrei gewordene Lösung wurde darauf auf dem Wasserbade konzentriert und lieferte allmählich eine glasige Ausscheidung. Aus der Mutterlauge von dieser liefs sich durch Alkohol noch eine Gallerte abscheiden, die die gleichen Eigenschaften wie die erste Ausscheidung gegenüber den gebräuchlichen Reagentien zeigte. Nach seinem Verhalten zu diesen erhielt das so dargestellte Präparat dann den Namen Pseudopepton.

Es gelingt auch, das Wasser in kolloidalen Lösungen durch organische Flüssigkeiten zu ersetzen, und Graham gewann so Lösungen von Kieselsäure in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Schneider[2] hat jetzt sogar kolloidales Silber in alkoholischer Lösung darzustellen gelehrt.

Durchleiten von Dämpfen durch glühende Röhren.

Mit Destillationen verbindet man manchmal ein Durchleiten der Dämpfe und Gase durch glühende Röhren, bevor sie in den Kühler treten.

Handelt es sich darum, die Dämpfe einmal eine glühende Röhre passieren zu lassen, so erhitzt man ein eisernes Rohr, oder in Ermangelung eines solchen

[1] *Z. B.* 27. 372. — [2] *B.* 25. 1166.

und in Rücksicht auf etwaige chemische Einwirkungen ein Glasrohr im Verbrennungsofen und läfst durch dieses die Dämpfe hindurchgehen.

KRÄMER und SPILKER[1] haben ein zweischenkliges Rohr von hier abgebildeter Form (Fig. 47) empfohlen, dessen unterer Schenkel in einem Verbrennungsofen erhitzt wird, während der obere wohl als Vorwärmer dient. Bei dunkler Rotglut z. B. läfst es Cumarondampf unzersetzt durch, spaltet dagegen aus gleichzeitig durchgeleitetem Cumaron- und Naphtalindampf Wasser ab und liefert Chrysen,



Fig. 47. Glührohr.

$$C_6H_4\!\!<\!\!{}^{C_2H_4}_{O}\!\!> + C_{10}H_8 = C_6H_4\!\!<\!\!{}^{C_2H_4}_{C_{10}H_6}\!\!> + H_2O.$$

In vielen Fällen ist es nach LÜDDENS[2] vorteilhaft, mit den Dämpfen zugleich Kohlensäure durch das glühende Rohr zu leiten, um ihr zu langes Verweilen in ihm zu vermeiden. Als er in dieser Art mit Benzoldampf verfuhr, erhielt er Diphenyl, ohne dafs sich viel Kohle abschied.

$$2\,C_6H_6 = C_6H_5.H_5C_6 + H_2.$$

Handelt es sich aber darum, die Dämpfe wiederholt durch glühende Röhren gehen zu lassen, weil ein einmaliges Passieren nicht genügt, so bedient man sich etwa einer Vorrichtung von der Art, wie sie LA COSTE und SORGER[3]

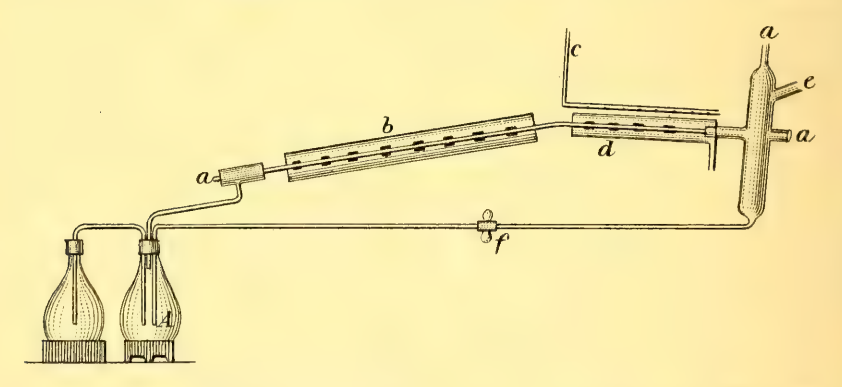


Fig. 48. Vorrichtung für andauerndes Glühen von Gasen und Dämpfen.

empfohlen haben. Ihr Apparat ermöglicht z. B. Benzoldämpfe wochenlang ohne Unterbrechung einer lebhaften Glühhitze auszusetzen. Das Benzol wird in einem geräumigen Siedekolben *A* (Fig. 48) erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen eine Durchbohrung ein schräg abgeschnittenes Bleirohr eingesetzt wird, welches über der Flüssigkeit im Halse des Kolbens endigt. Das obere Ende dieses Rohres wird T-förmig in ein kurzes, ziemlich weites, beiderseits offenes Bleirohr eingelötet, welches, während der Apparat in Gang ist, an einem Ende durch einen mit Gummiring versehenen Glasstopfen verschlossen wird. In das andere Ende ist ein etwa $1\frac{1}{2}$ m langes, 2 cm weites Eisenrohr eingelötet,

[1] *B.* 23. 84. — [2] *B.* 8. 870. — [3] *Ann.* 230. 5.

welches in einem schräg nach aufwärts gestellten Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt werden kann. Dieses Rohr ist in der Nähe der Stelle, wo es den Ofen verläfst, schwach nach unten gebogen und in das Ansatzrohr einer bleiernen Vorlage eingelötet. Um das Abschmelzen des Bleistutzens zu verhindern, wird der zwischen Ofen und Vorlage liegende Teil der Röhre durch Überrieselung mit Wasser gut gekühlt. Die Vorlage besteht aus einem kurzen, beiderseits verschlossenen, etwa 30 cm langen Bleicylinder von 6 cm Durchmesser, welcher aufser dem genannten, über der Mitte angebrachten Bleistutzen noch einen gleich weiten Ansatz auf der gegenüberliegenden Seite besitzt, in den ein schräg aufwärts gerichteter Kühler eingesetzt wird, welchen die entweichenden Gase passieren müssen. Ein drittes engeres, ungefähr 70 cm langes Bleirohr ist in den Boden der Vorlage eingelötet. An dieses letztere ist mittels einer Kuppelung ein gleich weites Bleirohr angeschraubt, das dicht über dem Boden des Siedekolbens endigt und die kondensierten Dämpfe nach diesem zurückführt. Der Siedekolben steht aufserdem noch mit einem zweiten leeren Sicherheitskolben durch ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr in Verbindung, welches in beiden Gefäfsen bis auf den Boden reicht. Vom oberen Ende des Kühlers führt ein langes, abwärts gerichtetes Glasrohr zu einem zweiten Sicherheitskolben, der aufserdem noch mit einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Waschflache verbunden ist, durch welche die Gase austreten müssen.

Stets ist selbstverständlich der Grad der Erhitzung von grofsem Einflufs, und hängt von ihm oft der Erfolg des Versuchs ab. So fand Gräbe,[1] dafs Benzylidenanilin, $C_6H_5—CH═N—C_6H_5$, wenn man es durch auf dunkle Rotglut erhitzte Glasröhren leitet, kein Phenanthridin giebt, doch erhielten

```
        H                   H
        C                   C
      /   \               /   \
    HC     CH           HC     CH
    |      |            |      |
    HC     C            HC     C
      \   / \             \   / \
        C    C—H            C    CH
        H    ‖              |    ‖        + H₂.
        H    ‖      =       C    N
        C    N            /   \ /
      /   \ /           HC     C
    HC     C            |      |
    |      |            HC     CH
    HC     CH             \   /
      \   /                 C
        C                   H
        H
```

Pictet und Ankersmit[2] erhielten diesen Körper, als sie das Benzylidenanilin durch ein auf helle Rotglut erhitztes, mit Bimssteinstückchen gefülltes eisernes Rohr leiteten.

---

[1] *B.* 17. 1370. — [2] *B.* 22. 3340.

Einschlufsröhren.

Füllen und Schliefsen der Einschufsröhren.
Vermeidung übermäfsigen sowie Erhöhung des Drucks.
Bestimmung des Drucks.
Versuchsanstellung mit kleinen Proben.
Wiederöffnen der Röhren.
Auffangen entweichender Gase.
Entleeren der Röhren.
Erhitzen der Röhren.
Entwickelung von Gasen in ihnen.
Umgehung ihres Gebrauchs.
Methoden zum Vermeiden des Platzens der Röhren.
Laboratoriumsautoklaven.

Will man Körper bei einer höheren Temperatur aufeinander wirken lassen, als die Flüchtigkeit des einen von ihnen zuläfst, so mufs man sie mit seltenen Ausnahmen (s. im Abschnitt Bromieren) in geschlossenen Apparaten aufeinander wirken lassen. Öfters genügt schon eine geringe Temperatur- und Druckerhöhung, und in solchem Falle kommt man mit den Druckverschlüssen von Selters- oder Bierflaschen aus. Hinsichtlich ihres Erwärmens verfährt man so, dafs man sie in Stroh oder in ein Tuch gewickelt in kaltes Wasser bringt und dieses dann allmählich zum Kochen erhitzt. Auf höhere Temperatur als die des siedenden Wassers, die man durch Kochsalz- oder gar Chlorcalciumzusatz (s. im Abschnitt „Bäder“) ja leicht erreichen kann, wird man kaum gehen, da dann die Verschlüsse nicht dicht bleiben werden.

Kehrmann und Messinger[1] teilen z. B. mit, dafs sich Oxynaphtochinonimid und Amidodiphenylamin bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam kondensieren, dafs dagegen die Synthese des Rosindulins aus diesen Ausgangsmaterialien ziemlich glatt schon bei geringer Temperatur- und Druckerhöhung vor sich geht. Sie erhitzten deshalb 5 g Oxynaphtochinonimid mit der

O, OH, HN + H_2N, HN–C_6H_5 = HN, N, N–C_6H_5 + $2H_2O$

äquimolekularen Menge Amidodiphenylamin, 5 ccm Eisessig und 300 ccm Alkohol in Druckflaschen 48 Stunden in siedendem Wasser, und erreichten durch diese geringe Druckerhöhung die Synthese des Rosindulins.

Doch wird in den Laboratorien in den weitaus meisten Fällen in zugeschmolzenen Glasröhren gearbeitet.

Solche sogenannten Einschlufsröhren halten, wenn sie richtig behandelt werden, einen bedeutenden Druck aus, ohne zu springen. Kaliglas ist für ihre Herstellung dem Natronglas vorzuziehen, aber nicht unbedingt nötig. Auch ersteres ist namentlich gegen die Einwirkung von Wasser bei hoher

[1] *B.* 24. 587.

Temperatur durchaus nicht unempfindlich. So teilt HOPPE-SEYLER[1] z. B. mit, dafs, nachdem er ein 30 cm langes Einschlufsrohr aus bestem Kaliglas 6 Stunden mit Wasser auf 180 bis 200° erhitzt hatte, die innere Oberfläche der Röhre durch einen weifslichen Überzug getrübt erschien, und dafs das Wasser geringe, aber ganz wohl bestimmbare Mengen von Alkalien aufgenommen hatte.

Man wird daher, wenn man sehr starkes Alkali, z. B. Natronkalk im Rohr zu erhitzen hat, besser thun, dieses samt seiner Zumischung in ein Reagenzglas zu bringen, und letzteres als solches in die Einschmelzröhre zu geben.

Handelt es sich um feste Körper, so füllt man diese in das bereits auf einer Seite geschlossene Rohr und schmilzt es zu. Um die nachherige Durchdringung fester Körper im Rohre durch Flüssigkeiten zu erleichtern,[2] mischt man sie mit wasserfreiem Kochsalz und ähnlichem. Sind Flüssigkeiten einzufüllen, so zieht man die nach der Beschickung zuzuschmelzende Seite etwas aus und füllt das Rohr, indem man dieselben durch einen Trichter mit langem dünnem Halse einlaufen läfst. Es hängt ganz von dem beim Erhitzen zu erwartenden Druck ab, wie weit die Röhren gefüllt werden.

Beim Herausziehen des Trichters vermeidet man sorgfältig, die Wand des Rohrs an der zuzuschmelzenden Stelle zu verunreinigen, weil sonst das Zuschmelzen oft ganz unmöglich wird. Dieses führt man so aus, dafs man die verengte Stelle im Gebläse zu einer kapillaren Spitze auszieht, ohne dafs das Glas an der Stelle gar zu dünnwandig wird.

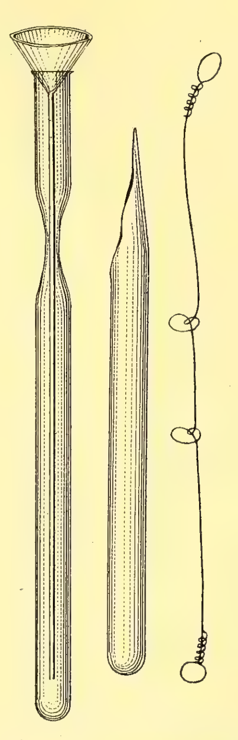


Fig. 49. Einschlufsrohr.

Beim Erhitzen der Rohre wird sich in ihnen oft sehr grofser Druck entwickeln, und viele von ihnen werden platzen. Stets sei man mit ihnen sehr vorsichtig, da auch nach dem Erkalten sehr grofser Druck in ihnen vorhanden sein kann, der dann bei ihrem Öffnen gefährlich wird. Auf alle derartigen Punkte und die Mittel, welche man zum persönlichen Schutz sowie zur Abhilfe oder wenigstens Minderung der verschiedenen sonstigen Übelstände ersonnen hat, wollen wir nun näher eingehen.

Vermeidung übermässigen sowie Erhöhung des Drucks.

Übermäfsigen Gasdruck vermeidet man so, dafs man nicht auf einmal alle gaserzeugende Substanz in das Rohr giebt. Veranlafst Brom z. B. eine Entwickelung von Bromwasserstoffgas, so giebt man etwa nur $^1/_3$ der im

[1] *Z.* 13. 73, s. auch *B.* 25. 2494. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 48. 455.

ganzen nötigen Menge hinein, öffnet nach vollendeter Reaktion das Rohr, giebt nun das zweite Drittel zu, schmilzt wieder zu u. s. f. Wird die starke Gasentwickelung durch Erhitzen auf sehr hohe Temperatur veranlafst, so erhitzt man zuerst beispielshalber nur auf 200°, läfst nach dem Erkalten den Druck heraus und erhitzt nun erst das wieder geschlossene Rohr auf die erforderliche noch höhere Temperatur. Dieses wird z. B. manchmal bei quantitativen Schwefelbestimmungen nach der Methode von Caftus nötig.

Sollte man, was im ganzen recht selten ist, in die umgekehrte Lage kommen, dafs man, weil der Druck im Einschlufsrohr zu gering bleibt, in demselben während des Erhitzens einen höheren zu haben wünscht, ohne mit der Temperatur besonders hoch gehen zu können, so bringt man in dasselbe mit den zur Reaktion zu bringenden Körpern zugleich eine indifferente niedrig siedende Flüssigkeit, wie Äther, Aceton, Chloroform. Diese erzeugt dann bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur schon den nötigen Druck. Um in der Beziehung einen Anhalt zu geben, seien einige Zahlen für Wasser, Äther und Chloroform mitgeteilt.

Druck in Atmosphären	Wasser	Äther	Chloroform
2	bei 121°	bei 56°	bei 83°
4	„ 144	„ 80	„ 109
6	„ 159	„ 96	„ 127
8	„ 171	„ 109	„ 141
10	„ 180	„ 119	„ 152

Bestimmung des Drucks.

Will man den Druck in Einschlufsröhren bestimmen, so kann man sich des von Reychler[1] angegebenen Verfahrens bedienen. Ein dünnes Glasröhrchen von etwa 40 cm Länge wird an einem Ende auf einer Länge von 4 bis 5 cm auf der innern Wand versilbert, sodann in der Mitte umgebogen und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens am versilberten Ende wird das Quecksilber in dem offenen Schenkel mit einer schützenden Schicht eines Kohlenwasserstoffs bedeckt. Nachdem man die Länge L der Luftsäule AB gemessen, die Temperatur t und den Luftdruck P abgelesen hat, wird der Apparat in die schon mit den zu verarbeitenden Substanzen beschickte Röhre geschoben, worauf deren Zuschmelzen erfolgt. Durch den im Rohr entwickelten Druck steigt in dem geschlossenen Schenkel des Druckmessers das Quecksilber und löst das Silber von der Wand bis zu einer Höhe C. Nach der Operation wird der Druckmesser herausgenommen und das Stück $AC = L'$ gemessen, welches dem Maximaldruck entspricht. Bei der Temperatur t' des Heizbades steigerte sich der Druck in der Röhre bis zu P'-Millimeter Quecksilber. Die Dampfspannung des Quecksilbers wird h'-Millimeter.

A

B

Fig. 50. Manometer.

Man berechnet den Druck nach der Formel

$$P' = \frac{L \,.\, P \,.\, (1 + \alpha t')}{L' (1 + \alpha t)} + h' \text{ mm Quecksilber.}$$

[1] *B.* 20. 2461.

Diese Methode der Druckbestimmung gilt allerdings nur angenähert, da die Länge L' nicht immer sehr deutlich zu erkennen ist. Die Versilberung ist sehr sorgfältig herzustellen, und der Apparat soll wenigstens in schräger, besser noch in vertikaler Stellung aufgestellt werden.

Des Vergleichs halber in Autoklaven angestellte Versuche ergaben die Bestätigung des so bestimmten Drucks durch das Manometer des Apparats.

Versuchsanstellung im kleinen.

Sehr zu empfehlen ist die Drechsel'sche Methode zur Anstellung von Versuchen im Einschlufsrohr im kleinen.[1]

Versuche im zugeschmolzenen Rohr von den gebräuchlichen Dimensionen erfordern viel Material, welches häufig genug durch Explosionen verloren geht. Man kann aber Vorversuche mit wenigen Milligrammen anstellen, indem man als Einschmelzrohr eine gewöhnliche Glasröhre von etwa 3—4 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke benutzt. Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen, nach dem Erkalten beschickt und nunmehr zu einer sehr langen dünnwandigen Kapillare ausgezogen. Die eigentliche Rohrlänge soll nach dem Ausziehen nicht mehr als 5—6 cm betragen; der Kapillare giebt man dagegen eine Länge von 10—15 cm. Zum Erhitzen setzt man das fertige Rohr in ein weites und langes Probierröhrchen mittels eines der Länge nach in der Mitte durchschnittenen schlecht schliefsenden Korkstopfens fest ein, so dafs das untere Ende etwa 1—1,5 cm vom Boden des Probierröhrchens entfernt bleibt. In letzteres giebt man eine je nach der Temperatur zu wählende Flüssigkeit in solcher Menge, dafs das Versuchsröhrchen etwa zur Hälfte hineinragt, und erhitzt dieselbe zum Kochen, wobei man die Flamme so reguliert, dafs das ganze Versuchsröhrchen nebst einem Stück der Kapillare von den Dämpfen umspült wird, ohne dafs jedoch letztere den Kork berühren könnten. Das Ganze stellt man zweckmäfsig unter einen Abzug und läfst dessen Fenster herunter. Da die gläsernen Gasleitungsröhren erfahrungsmäfsig einen hohen Druck aushalten, hat man Explosionen wenig zu fürchten; sollten sie aber selbst z. B. während des Erhitzens im Schwefeldampf eintreten, so sind die Folgen ganz unbedeutende. Hat man sich durch solche Versuche im kleinen erst über den Verlauf der Reaktion orientiert, so ist es natürlich hernach viel leichter, für Versuche in gröfserem Mafsstabe die erforderlichen Vorkehrungen zu treffen.

Wiederöffnen der Röhren.

Das Öffnen der Rohre, nachdem sich die Reaktion in ihnen vollzogen, ist eine Operation, welche stets mit Vorsicht zu geschehen hat. Stets hat man bei demselben völliges Erkalten abzuwarten. Können sich im Rohre leichtflüchtige Körper wie Chlormethyl gebildet haben, so ist es gut, es vor dem Öffnen mit Eis zu kühlen. Sind die in demselben etwa vorhandenen

[1] *J. pr. Ch.* 227. 422.

Gase nicht weiter zu berücksichtigen, aufser in Bezug auf die persönliche Sicherheit des Öffnenden, dann öffnet man das Einschlufsrohr so, dafs man es mit Ausnahme der Spitze in ein Tuch schlägt, mit dem Tuch in einem Retortenhalter befestigt, hierauf eine Flamme unter die Spitze stellt und einige Schritte zurücktritt. Sobald das Glas in der Flamme erweicht, öffnen die Gase das Rohr und strömen, wenn der Druck nicht übermäfsig war, aus, ohne etwas vom Inhalt des Rohres mitzureifsen.

Falls aber die Gefahr vorliegt, dafs infolge starken Innendrucks beim Öffnen des Rohrs ein Teil seines Inhalts herausgeschleudert werden könnte, befestigt man der Spitze gegenüber in entsprechender Weise einen Kolben mit weitem Hals. In ihm fängt sich alsdann das Hinausgeschleuderte auf.

Nach STÄDEL[1] geschieht speziell bei viel Bromwasserstoff enthaltenden Röhren, welche ja sehr häufig vorkommen, das Öffnen im Vorzug vor allen anderen Methoden so, dafs man die Spitze derselben unter Wasser anfeilt. Nach dem Anfeilen entleeren sich die Röhren durch eine äufserst kleine Öffnung ohne jeglichen Verlust, wobei ihm, trotz häufiger Wiederholung, nie ein Unfall begegnete. Erst nach dem Ausströmen der Gase bricht man die Spitze teilweise ab, um den Inhalt des Rohrs entleeren zu können. Das Aufsetzen einer Gesichtsmaske wird sich in diesem Falle aber wohl doch stets empfehlen.

Das Öffnen von Röhren in warmem Zustande habe ich nur einmal erwähnt gefunden. EINHORN[2] berichtet, dafs, nachdem er 10 g Nitrozimmtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0^0 mit Bromwasserstoffgas gesättigt war, unter häufigem Umschütteln im Wasserbade bis zur eingetretenen Lösung der Säure erwärmt hatte, er das warme Rohr sofort öffnete, damit die überschüssige Bromwasserstoffsäure nicht nachteilig auf das entstandene Additionsprodukt einwirken konnte.

NEF[3] hat bei seinen so bedeutungsvollen Arbeiten über Blausäure viel mit dieser in Einschlufsröhren zu arbeiten gehabt, mufste sich daher gegen ihre totbringende Wirkung in jeder Weise, also auch beim zufälligen Explodieren eines Rohres während des Erhitzens im Ofen schützen. Seine kurzgefafsten Mitteilungen über den Gegenstand seien hier deshalb angegeben, da sie einen Fingerzeig abgeben, wie man selbst mit so gefährlichen Substanzen ungefährdet arbeiten kann.

Mittels Gummiband und Schellack läfst sich aus mit klarem Glase versehenen Gletscherbrillen ein vollkommen luftdichter Schutz für die Augen herstellen. Weiter hat NEF einen von STOELTING (128—130. S. Clinton Street Chicago III) beziehbaren, bequemen, mit Ventilen und langen Röhren versehenen Ventilationsapparat konstruieren lassen. Derselbe ist um den Kopf und mittels eines Gürtels um den Leib befestigt, so dafs man sehr gut damit arbeiten und sich bewegen kann. Mit diesem Apparate versehen, kann man also ohne Gefahr in ein Zimmer gehen, wo plötzlich Einschmelzröhren, die Blausäure enthalten, explodieren können. Der Apparat ist weiter sehr zu empfehlen beim Arbeiten mit Brom, Phosgen, Chlorcyan und anderen Stoffen, die die Lungen angreifen. NEF und sein Assistent blieben so auch von den sehr unerfreulichen chronischen physiologischen Wirkungen der Blausäure verschont.

---

[1] *Ann.* 195. 190. — [2] *B.* 16. 2208. — [3] *Ann.* 287. 358.

Auffangen entweichender Gase.

Entweichen beim Öffnen eines Einschlufsrohrs Gase, die man untersuchen will, so fängt man sie in einem Gasometer von passender Gröfse auf und leitet sie dann durch Absorptionsapparate, die mit ammoniakalischer Silberlösung, verdünnter Salzsäure, Ferrosulfatlösung, Brom unter Wasser, Kalilauge, Barytwasser oder basischer Bleiacetatlösung beschickt sind. In der ammoniakalischen Silberlösung erzeugen Acetylen, Allylen etc. Niederschläge, die nach dem Trocknen, welches im Vakuum erfolgen mufs, sehr explosiv sind. Salzsäure bindet Ammoniak und flüchtige Basen. Das Brom löst man mittels verdünnter kalter Kalilauge. Hinterbleibt hierbei ein Öl, so ist dieses ein Additionsprodukt von Brom und ungesättigten Verbindungen. Kalilauge und Barytwasser, an dessen Stelle auch mit Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung treten kann, binden Säuren. Doch möge dazu bemerkt werden, dafs nach Dupré und Hake[1] eine zweiprozentige basische Bleiacetatlösung noch eine Trübung durch Kohlensäure anzeigt, wo Barytwasser schon versagt, weshalb wir auch dieses Reagenz hier angeführt haben. Ferrosulfatlösung absorbiert Stickoxyd. Das unabsorbiert Austretende kann sicher nur durch quantitative Analyse bestimmt werden, läfst sich aber im allgemeinen aus der Zersetzungsgleichung entnehmen und durch qualitative Reaktionen feststellen.

Carius[2] empfiehlt für Röhren mit starkem Druck, wenn die Gase aufgefangen werden sollen, folgendes:

In ein Mefsrohr, welches mit Wasser gefüllt ist, wird ein Gummischlauch bis über die Mitte hinauf eingeführt. Das untere Ende des Schlauchs wird fest auf ein gebogenes kurzes und weites Glasrohr aufgesetzt, dessen zweiter, nach oben gerichteter Schenkel einen kurzen Gummischlauch trägt, in welchen die Spitze des Versuchsrohrs unter der Sperrflüssigkeit fest eingeschoben wird, so dafs das kapillare Ende des Rohrs bis in die gebogene Glasröhre hineinreicht. Aus der nun vorsichtig abgebrochenen Spitze des Rohrs strömt dann sehr heftig ein Teil der Gase aus, während zugleich fast alle Flüssigkeit mit ausgetrieben wird.

Salkowski[3] hat genaue Angaben gemacht, in welcher Weise Ammoniak, welches für analytische Zwecke (z. B. Harnstoffbestimmung nach Bunsen) quantitativ aus Einschlufsröhren herausgebracht werden mufs, aufgefangen werden kann.

Entleeren der Röhren.

Ist der Inhalt eines Rohrs nach dem Wiedererkalten fest, aber in irgend einem Lösungsmittel nicht gar zu schwer löslich, so bekommt man ihn am besten, nämlich ohne jeden Schaden für das Rohr, so heraus, dafs man dieses mit dem Lösungsmittel anfüllt, umkehrt und in einem weiten Becherglas mit der Öffnung unter dem Lösungsmittel aufstellt. Durch die

Fig. 51. Entleeren eines Einschlufsrohrs.

[1] *J. Ch.* 35. 159. — [2] *Ann.* 169. 319. — [3] *Z.* 4. 464.

Einwirkung des Lösungsmittels auf den Körper bildet sich eine Flüssigkeit, welche durch ihre Schwere hinuntersinkt, während immer wieder weniger gesättigtes Lösungsmittel an ihn herantritt und ihn in kurzem selbstthätig gänzlich löst.

Erhitzen der Röhren.

Das Erhitzen der Einschlufsröhren erfolgt in eisernen Röhren, die im Explosionsofen liegen. Damit man sie nach beendeter Reaktion leicht und ohne Gefahr des nachträglichen Zerspringens aus ihren Schutzröhren wieder herausziehen kann, legt man um jedes von ihnen einen dünnen Messingdraht in der in Figur 49 angegebenen Art.

An den Explosionsofen sind nach Babo[1] folgende Anforderungen zu stellen:

1. Er mufs ermöglichen, mehrere Röhren in den üblichen Dimensionen auf Temperaturen zu erhitzen, welche sich dem Siedepunkte des Quecksilbers nähern, und hierbei müssen die einzelnen Röhren möglichst gleichmäfsig erhitzt werden.

2. Die angewendeten Temperaturen müssen gemessen werden können, nnd soll der Apparat so eingerichtet sein, dafs ein gewisses Maximum nicht überschritten wird.

3. Findet Explosion einer Röhre statt, so dürfen die anderen möglichst wenig in Mitleidenschaft gezogen werden; ebensowenig darf hierbei eine Gefahr für den Experimentator entstehen.

4. Soll der Gasverbrauch ein möglichst geringer sein, und die Temperatur durch die überall vorkommenden Schwankungen im Gasdruck keine wesentliche Änderung erleiden. Daher ist zu empfehlen, Gasdruckregulatoren einzuschalten.

Als Gasdruckregulator hat sich der von Giroud angegebene infolge seiner einfachen Konstruktion und seiner Unzerbrechlichkeit, da er ganz aus Metall hergestellt ist, sehr bewährt. Er besteht aus einer Messingkapsel *A*, auf welche ein Deckel *B* aufgeschroben ist. In dieser Kapsel befindet sich eine leichte Metallglocke, die oben seitlich eine kleine Öffnung und central einen konischen Stift trägt, der in die vom Deckel aus das Gas abführende Leitung *C* hineinragt. Für den Gebrauch werden nach Abschrauben des Deckels 10 ccm Glycerin in die Messingkapsel *A* gegossen, die nun die untere Seite der Metallglocke abschliefsen, unter welche das Gas gelangt. Durch die kleine seitliche Öffnung in ihr strömt letzteres weiter. Sobald aber mehr Gas ankommt, hebt es die Metallglocke stärker. Infolgedessen schliefst dann der auf ihr sitzende konische Stift die Weiterleitung in stärkerem Mafse, und so erfolgt die Regulierung.

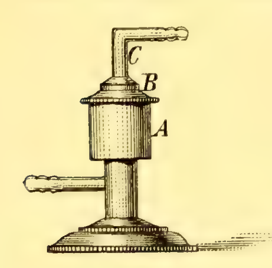


Fig. 52. Gasdruckregulator.

Explosionsöfen müssen unter Abzügen aufgestellt werden, damit die bei

[1] *B.* 13. 1219.

der Explosion eines Einschlufsrohrs auftretenden Dämpfe keine Unzuträglichkeiten veranlassen.

Infolge des grofsen Vorteils, welchen mechanische Bewegung bei vielen chemischen Operationen bietet, hat Emil Fischer,[1] da sich auch bei in Einschlufsröhren auszuführenden Reaktionen die Notwendigkeit der andauernden Durchmischung herausstellte, einen Explosionsofen konstruiert, in welchem sich diese ermöglichen läfst. Der Apparat, welcher von Kähler & Martini-Berlin geliefert wird, besteht aus einem rechteckigen Kasten aus starkem Eisenblech, aufsen mit Asbest umkleidet, oben mit einem abhebbaren Deckel *a* und an beiden Stirnseiten mit starken eisernen Thüren *b* versehen. An beiden Längsseiten lagern die Heizröhren, an deren inneren Seiten sich eine eiserne Doppelwand erhebt, welche die Heizkammer bildet. Die erhitzte Luft steigt

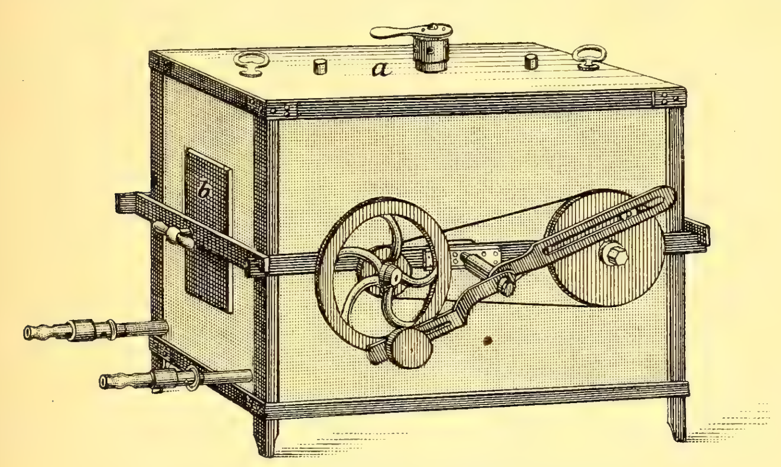


Fig. 53. Explosionsofen mit Schütteleinrichtung.

in die äufsere Kammer auf und wird durch die innere zurückgeführt in den Röhrenraum. In diesem Raum, welcher nach Öffnen der Thüre *b* leicht zu übersehen ist, liegt die Anordnung zur Aufnahme der Umhüllungsröhren. Dieselben sind aus starkem Kupfer gefertigt, mit Schraubendeckel und verstellbarem Sicherheitsring zur Befestigung des inneren Glasrohrs versehen. Die Pendelbewegung, welche einen Neigungswinkel von ca. 40^0 bedingt, wird durch den entsprechend konstruierten Mechanismus bewirkt. In dem Deckel *a* sind drei Tuben angebracht, von denen der mittlere verstellbar ist und zur Regulierung des heifsen Luftstroms dient.

Zum Antrieb bedarf man einer kleinen Heifsluftmaschine, oder eines ähnlichen Motors (s. S. 5), so dafs nur gröfsere Laboratorien in der Lage sind, einen solchen Apparat benutzen zu können.

Die Entwickelung von Chlorgas und Ammoniakgas im Einschlufsrohr.

Eine Aufgabe, vor die man sich öfter gestellt sieht, ist die der Entwickelung von Chlorgas und Ammoniakgas in Einschlufsröhren.

---

[1] *B.* 30. 1485.

Für die Entwickelung von Chlor verfährt man folgenderweise: Man übergiefst die Substanz in dem Einschlufsrohr mit Salzsäure und bringt darüber einen Bausch aus Glaswolle. Auf diesen kommen Kaliumbichromat, Kaliumchlorat oder Braunstein.[1] Nach dem Zuschmelzen des Rohrs und Einlegen desselben in den Explosionsofen beginnt also dann die Chlorentwickelung. Nimmt man eine abgewogene Menge von Kaliumbichromat, so kann man das Chlor leicht in molekularer Menge zur Einwirkung bringen. Weniger gut nimmt man Kaliumchlorat aus dem im Abschnitt „Chlorieren“ angegebenen Grunde.

Weit gröfseres Interesse bietet seit etwa 20 Jahren die Entwickelung des Ammoniaks in Einschlufsröhren. Bis um das Jahr 1880 hat man nämlich angenommen, dafs es sich selbst unter Druck mit Hydroxylgruppen wedei der aliphatischen noch der aromatischen Reihe umsetzt. Weder liefert Methylalkohol $CH_3.OH$ mit ihm Methylamin $CH_3.NH_2$, noch Phenol $C_6H_5.OH$ mit ihm Anilin $C_6H_5.NH_2$. Um jene Zeit fand man dann, dafs sich das Verhältnis aber ändert, sobald Phenol seinerseits substituiert oder in der hydroxylierten Substanz ein mehrfacher Benzolkern vorhanden ist. Dann reagiert Ammoniak leicht mit der Hydroxylgruppe, und so ist die Darstellung des β-Naphtylamins $C_{10}H_7.NH_2$ aus β-Naphtol $C_{10}H_7.OH$ die, dafs man dieses mit Ammoniak auf etwa 160° erhitzt (s. die Ausführung des Verfahrens weiterhin).

$$C_{10}H_7\text{–}OH + NH_3 = C_{10}H_7\text{–}NH_2 + H_2O$$

Um Ammoniak ins Rohr eintragen zu können, läfst man es vorher von Chlorzink, Bromzink oder Chlorcalcium absorbieren. Das zur Darstellung dieser Verbindungen nötige gasförmige Ammoniak entwickelt man, wie überhaupt alles gasförmige Ammoniak im Laboratorium nach Neumann[2] am besten so, dafs man Ammoniakflüssigkeit auf festes Kaliumhydroxyd tropfen läfst. 200 g von ihr entwickeln 10 Stunden lang einen ganz kräftigen Strom desselben. Diese Art der Gaserzeugung ist nicht kostspielig, weil die nach Enwickelung des Gases restierende Lauge durch Erwärmen von dem in ihr gelösten Ammoniakgas befreit und dann als wässerige Kalilauge benutzt werden kann. Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dafs man namentlich anfangs die Ammoniakflüssigkeit sehr langsam zufliefsen lassen mufs.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über wasserfreies Chlorcalcium, selbst im kompakten Zustande, so nimmt ersteres, wie Benz[3] mitteilt, unter starker Wärmeentwickelung von letzterem reichlich auf und zerfällt in ein weifses Pulver. Bei Anwendung von gepulvertem Chlocalcium war die Absorption nach 12 Stunden nur noch gering, und das Präparat enthielt 47 % Ammoniak.

Chlorzinkammoniak[4] erhält man nach Merz und Müller, indem man durch in einei Retorte geschmolzenes Chlorzink ganz trockenes Ammoniakgas leitet, welches unter Temperaturerhöhung rasch absorbiert wird. Nach eingetretener Sättigung läfst man im Gasstrom erkalten. So dargestellt,

[1] *Ann.* 255. 370. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 37. 343. — [3] *B.* 16. 8. — [4] *B.* 19. 2902.

bildet es eine durchsichtige, feste, an der Luft nicht zerfliefsliche Masse von der Zusammensetzung $ZnCl_2(NH_3)_2$. Ein Zusatz von Salmiak ist vorteilhaft, weil er der Bildung von Zinkoxychlorid bei etwaiger teilweiser Zersetzung des normalen Chlorids entgegenwirken mufs. Bromzinkammoniak wird in derselben Art dargestellt, nur ist es hygroskopisch. Seine Zusammensetzung ist ganz entsprechend $ZnBr_2(NH_3)_2$.

Über die Höhe der Temperatur und die Zeitdauer des Erhitzens, welche bei Herstellung dieser Präparate anzuwenden sind, unterrichten uns folgende Mitteilungen:

Ein Gemisch von 1 Teil Xylenol $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$, 3 Teilen Bromzinkammoniak und 1 Teil Bromammonium liefert, durch 40 Stunden auf 340° erhitzt, Xylidin[1] $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{cases}$, in einer Ausbeute von etwa 25%, und Seyewitz[2] konnte durch dreistündiges Erhitzen von Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ mit 4 Tln. Chlorcalciumammoniak im Einschlufsrohr auf 300° 60% desselben in Metaphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ überführen, wovon jedoch die gleich zu erwähnenden Ergebnisse des technischen Verfahrens etwas abweichen. Als Benz[3] β-Naphtol mit der doppelten bis vierfachen Gewichtsmenge an Chlorcalciumammoniak 2 Stunden auf 200° erhitzte, entstanden 25—26% vom Gewicht des ersteren an Naphtylamin, nach 8 Stunden 45%, nach 32 Stunden 70%. Erhitzte er auf 240—250°, so belief sich die Ausbeute nach 8 Stunden auf 55%. Ihren Höhepunkt mit 80% vom Gewicht des angewandten Naphtols erreichte dieselbe, als er 1 Teil Naphtol mit 4 Teilen Chlorcalciumammoniak zuerst 2 Stunden auf 230—250° und dann 6 Stunden auf 270 bis 280° erhitzte.

Wie sich ein derartiges Verfahren technisch ausgestaltet, ersehen wir aus folgendem. Dort werden 10 kg β-Naphtol,[4] 4 kg Ätznatron und 4 kg Chlorammonium 60—70 Stunden auf 160—170° erhitzt. Dann ist etwa die Hälfte des β-Naphtols umgewandelt, worauf man die Operation unterbricht. Das unangegriffene Naphtol mit seinen sauren Eigenschaften bringt man jetzt mit Natronlauge in Lösung, während man dem Rückstand das Naphtylamin als Base durch Salzsäure entzieht. Ersetzt man in diesem Verfahren das Ammoniak durch substituierte Ammoniake, z. B. durch Phenylamin also durch Anilin $NH_2.C_6H_5$, so erhält man, wenn man in diesem Falle 6 kg β-Naphtol mit 5 kg salzsaurem Anilin 7—9 Stunden auf 170—190° erhitzt, nach welcher Zeit keine weitere Wasser- und Salzsäureabspaltung mehr eintritt, β-Phenylnaphtylamin

$$C_{10}H_7\text{—}OH + NH_2.C_6H_5 = C_{10}H_7\text{—}NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Während Phenol, also Monooxybenzol mit Ammoniak, nicht zum Reagieren zu bringen ist, reagieren Resorcin also Dioxybenzol, und ebenso Phloroglucin[5]

[1] *B.* 20. 1039. — [2] *Cr.* 109. 816. — [3] *B.* 16. 10. — [4] *D. R.-P.* 14612.
[5] *M. Ch.* 14. 419.

also Trioxybenzol mit ihm, aber sie reagieren nicht immer mit allen Hydroxylgruppen. Verfährt man technisch so, dafs man 10 kg Resorcin[1] mit 6 kg Salmiak und 20 kg wässerigem Ammoniak von 10% 12 Stunden auf 200° erhitzt, so erhält man m-Amidophenol $C_6H_4<^{OH}_{NH_2}$. Um es aus der Flüssigkeit zu isolieren, säuert man an, schüttelt hierauf unverändertes Resorcin mit Äther aus, stumpft die Säure mit Soda ab und dampft stark ein, bis das m-Amidophenol sich beim Erkalten ausscheidet. Substituierte Ammoniake führen auch hier zu substituierten m-Amidophenolen.

Auch auf Nitrogruppen kann Ammoniak im Einschlufsrohr und unter entsprechenden Bedingungen sehr merkwürdig einwirken. Wahrscheinlich müssen aber mehrere Nitrogruppen oder sonstige Substituenten am gleichen Ring sitzen, die dann die eine von diesen Gruppen beweglicher machen. Wir kommen hier zum ersten Male auf diesen Punkt von allergröfster Wichtigkeit, der im zweiten Teile des Buches sich noch oft genug geltend machen wird, nämlich auf den Einflufs mehrerer Gruppen an einem Ringe in Bezug auf ihre gegenseitige gesteigerte Umsetzungsfähigkeit.

Laubenheimer[2] hat beobachtet, dafs sich die Umsetzung einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von Dinitrochlorbenzol nach viertägigem Stehen in folgender Weise vollzieht:

$$C_6H_3Cl<^{NO_2}_{NO_2} + 2NH_3 = C_6H_3Cl<^{NH_2}_{NO_2} + NH_4NO_2.$$

Dem ist hinzuzufügen, dafs schon vorher Klemm[3] konstatierte, dafs, wenn man Dinitrochlorbenzol mit starkem Ammoniak im Einschlufsrohr auf 120° erhitzt, nicht eine Nitrogruppe, sondern das Chloratom durch den Amidrest ersetzt wird

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2NH_3 = C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + NH_4Cl.$$

Unter entsprechenden Bedingungen können derartige Reaktionen auch quantitativ verlaufen. So fand Lobry de Bruyn,[4] dafs, wenn man o-Dinitrobenzol mit methylalkoholischem Ammoniak 8 Stunden im Einschlufsrohr auf 100° erhitzt, man quantitativ o-Nitranilin erhält.

$$C_6H_4(NO_2)(NO_2) + 2NH_3 = C_6H_4(NO_2)(NH_2) + NH_4NO_2.$$

Er giebt im Jahre 1893 noch an, dafs dieses die beste Darstellungsweise des o-Nitranilins sei, die natürlich durch die Notwendigkeit des Einschlufsrohrs eine recht unbequeme ist. Wir werden sogleich sehen, wie kurze Zeit danach die Technik die Aufgabe der Darstellung des o-Nitranilins in weit bequemerer Weise löste, indem sie sich zu nutze machte, dafs man bei ringförmigen Körpern eine Sulfogruppe durch einfaches Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure wieder abspalten kann, also hierzu keine Einschlufsröhren braucht, während wir das Ausführliche über die Nitrierung des Anilins im Abschnitt „Nitrieren“ finden.

---

[1] *D. R.-P.* 49060. — [2] *B.* 9. 1826. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 1. 170. — [4] *B.* 26. 267.

Das Mitgeteilte genügt wohl, um zu zeigen, in welcher Weise man etwa mit Ammoniak im Einschlufsrohr arbeitet. Man hat natürlich stets zu überlegen, ob man trockenes Gas oder wässerige, methylalkoholische, äthylalkoholische etc. Lösungen verwendet. (Siehe in der Beziehung den Abschnitt Lösungsmittel.)

Umgehen des Gebrauchs der Einschlufsröhren.

Das Bestreben, das Arbeiten mit Einschlufsröhren zu vermeiden, wird wegen der grofsen Unbequemlichkeiten, mit denen es verbunden ist, stets vorherrschen. Daher ist es gewifs erfreulich, wenn es hinsichtlich mancher Gruppenreaktionen zum Ziele führt. So wurde lange angenommen, dafs die erwähnte Abspaltung der Sulfogruppe mittels Salz- oder Schwefelsäure bei jenen aromatischen Sulfosäuren, die sich überhaupt für diese Reaktion eignen, nur vermittelst Erhitzen mit Salzsäure im Einschlufsrohr möglich sei. Die älteste Beobachtung, die darauf hinwies, dafs das Einschlufsrohr hierzu nicht nötig ist, wurde viele Jahre nicht verstanden. Denn SCHMITT und GLUTZ[1] haben schon 1869 die Abspaltung einer Sulfogruppe durch Salzsäure beim Kochen im offenen Gefäfs bekannt gegeben. Sie fanden nämlich, dafs, wenn man in eine Lösung von nitrophenolsulfosaurem Natrium Chlorgas einleitet, man Nitrochlorphenol erhält.

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\SO_3H\end{cases} \text{ liefert } C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\Cl\end{cases}.$$

Hier hatte also die sich durch den Prozefs des Chloreinleitens bildende Salzsäure zur Abspaltung der Sulfosäure genügt. Erst etwa 15 Jahre später häuften sich ähnliche Beobachtungen, die diese Reaktion der Abspaltung der Sulfogruppe mit Salzsäure im offenen Gefäfse zu einer im Laboratorium und in der Technik nunmehr so oft angewandten Methode gemacht haben.

So fand TURNER,[2] dafs, wenn man eine Lösung von Orthonitranilinsulfosäure mit dem dreifachen Gewichte einer Schwefelsäure von 67—68 $^0/_0$ nach eingetretener Lösung noch eine halbe Stunde lang kocht, hernach aus dieser infolge Abspaltung der Sulfogruppe Orthonitroanilin in befriedigender Ausbeute erhalten wird. Das weitere über die endgültige Lösung der Aufgabe, Orthonitranilin in bequemer Weise herzustellen finden wir also im Abschnitt „Nitrieren“.

Methoden zum Vermeiden des Platzens von Einschlufsröhren.

Da sich Explosionen von Einschlufsröhren nicht vermeiden lassen, begnügt man sich noch heute für gewöhnlich damit, dafür zu sorgen, dafs sie gefahrlos verlaufen. Andererseits ist man aber auch bestrebt, diese Explosionen durch passend konstruierte Apparate möglichst auszuschliefsen.

Schon HITTORF[3] bettete das Einschufsrohr, in das er Phosphor mit Blei zusammen gegeben hatte — aus welch letzterem der erstere nach dem Erkalten in Krystallen erhalten wurde —, in gebrannter Magnesia in eine eiserne an

---

[1] *B.* 2. 52. — [2] *B.* 25. 968. — [3] *Poggend. Ann.* 126. 193.

beiden Enden durch Verschraubungen verschliefsbare Röhre, und erhitzte diese im direkten Feuer, und BUNSEN empfahl für seine Methode der Stickstoffbestimmung, cirka 0,3 g Substanz mit 5 g Kupferoxyd in ein trockenes, mit Wasserstoff gefülltes Einschlufsrohr zu füllen, dieses in eine mit Gipsbrei gefüllte Form zu legen, und letztere nach dem Trocknen eine Stunde lang auf dunkle Rotglut zu erhitzen.

WÖHLER[1] benutzte die sich ihm bietende Gelegenheit, Röhren auf 150° in einem mit etwa 5 Atmosphären Überdruck arbeitenden Dampfkessel zu erhitzen. Da seine Röhren mit wässerigen Lösungen beschickt waren, war keine Explosion möglich, weil hierbei die Gefäfse aus- und inwendig fast dem ganz gleichen Drucke ausgesetzt waren.

Die neueren Methoden zerfallen in zwei Klassen Einmal versucht man unter Beibehaltung von gläsernen Einschlufsröhren deren Platzen zu einem fast unmöglichen zu machen. Zweitens bedient man sich an Stelle der Glasröhren metallener Apparate.

Auf letzterem Wege vermittelst der „Autoklaven“ hat ja die Technik die Aufgabe gelöst, unter sehr grofsem Druck ohne eigentliche Explosionsgefahr arbeiten zu können. Der Grund, aus dem das Übertragen dieser Methode auf die Laboratoriumspraxis sich noch immer nicht hat einbürgern wollen, erscheint mir hauptsächlich folgender zu sein. Solche Antoklaven müssen natürlich stets aufs beste verschraubt werden, um überhaupt dicht zu halten, was Fabrikarbeiter in jahrelanger Übung tadellos zu besorgen wissen. Auch haben sie den nötigen Blick dafür, wann ein Autoklav durch die Benutzung so gelitten hat, dafs er durch einen neuen ersetzt werden mufs u. s. w. Dem jungen Chemiker, wie überhaupt denen, die nie in der Technik thätig waren, fehlen alle derartigen nur in jahrelanger Übung erreichbaren Erfahrungen. Die Einführung solcher Autoklaven in den wissenschaftlichen Laboratorien setzte daher erst besonders für diese geeignete Konstruktionen voraus, von denen wir die von PFUNGST, die sich seit bald 10 Jahren bewährt, ausführlich erörtern werden. Dazu kommt ferner noch, dafs in den Laboratorien oft Substanzen einzuschliefsen sind, die sich überhaupt nur in Glas verarbeiten lassen. Sollten diese unvorsichtigerweise in metallene Autoklaven gegeben werden, so werden diese trotz des besten Materials zerfressen. Weiter kommen in der Praxis die Autoklaven nur zur Anwendung, nachdem man von Laboratoriumsversuchen her weifs, dafs der zu erwartende Druck von ihnen ertragen werden kann. Im wissenschaftlichen Laboratorium können dagegen, wenn man bisher unbekannte Reaktionen in ihnen erforschen will, Drucke auftreten, denen auch der beste Autoklav nicht widerstehen kann, wofür wir zum Schlufs ein Beispiel kennen lernen.

Lassen wir nun zwei Autoren, von denen der eine die gläsernen Rohre beibehalten, der zweite einen Metallapparat für Laboratorien konstruiert hat, ausführlich zu Worte kommen, um so die Meinung auf diesem Gebiete besonders erfahrener Männer kennen zu lernen, was hoffentlich zu weiteren Verbesserungen auf ihm anregt.

---

[1] *Ann.* 103. 117 (1857).

Ullmann[1] äufsert sich über Einschlufsröhren folgendermafsen. Um Substanzen unter Druck oberhalb ihrer Siedetemperatur zur Reaktion zu bringen, benutzt man zu Versuchen in kleinem Mafsstabe Glasrohre, welche unten rund zugeschmolzen, gefüllt und dann zu einer Spitze ausgezogen werden. Man legt dieselben in einen sogenannten Explosions-, Schiefs- oder Kanonenofen, welcher ein gleichmäfsiges Erhitzen der Röhre erlaubt und sorgt dafür, dafs der Experimentator bei Explosionen der Röhren vor umhergeschleuderten Glassplittern etc. geschützt ist. Wie damit schon angedeutet ist, explodieren also derartige Röhren recht häufig, wobei oft teure Substanzen und Früchte wochenlanger Arbeit zu Grunde gehen. Man hat zuweilen schmiedeeiserne verschliefsbare Röhren konstruiert, welche zum Erhitzen mit Säuren emailliert sein müssen. Dafs diese Röhren nur sehr wenig Aufnahme fanden, ist einleuchtend, wenn man bedenkt, dafs solche Röhren sehr schwer sind, also ein längeres Operieren mit denselben, wie Auskochen, Ausgiefsen Unbequemlichkeiten verursacht. Auch dürfte die Emaille und dürften besonders die Verschlüsse wohl kaum eine sichere Garantie gegen Unangreifbarkeit durch Säuren etc. bieten. Sind die Röhren nicht vollkommen abgedichtet, so verändern sich die Versuchsbedingungen oder wenigstens ist ein Verlust von zuweilen wertvollem Material unausbleiblich, aufserdem geht den Metallröhren die wichtige Eigenschaft der Durchsichtigkeit ab. Sind also derartige schmiedeeiserne Röhren für präparatives Arbeiten nur selten geeignet, so ist an ihre Anwendbarkeit für quantitative Zwecke nicht zu denken. Man wird immer wieder zum Glasrohr zurückkommen, welches reinlich, leicht und durchsichtig ist, sehr schwer angegriffen wird und zugeschmolzen unbedingt hermetisch schliefst. Dem gegenüber steht also immer der Nachteil der leichten Zertrümmerung durch inneren Druck.

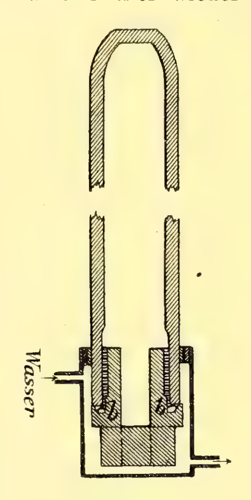


Fig. 54.
Ullmann-Rohr mit Kühler für den Verschlufs.

Diesen Nachteil entweder vollständig zu überwinden oder wenigstens den Prozentsatz der Explosionen bedeutend herabzumindern, geht Ullmann nun von jenem Prinzip aus, das sich schon Wöhler gelegentlich einmal zu nutze machte. Wird ein Glasrohr von aufsen einem etwas stärkeren oder gerade so starkem Druck ausgesetzt wie von innen, so wird ein Zerspringen der Glaswand nicht eintreten, ebenso wird, falls aufsen ein starker, wenn auch kleinerer Druck wie innen herrscht, die Glaswand nur die Differenz der Drucke auszuhalten haben. Ullmann bringt daher das Glasrohr in eine Mannesmann'sche Stahlröhre, welche bekanntlich enorme Drucke ertragen. In die Stahlröhre giebt er ein bestimmtes Quantum Äther, Benzin oder sonst einer passend gewählten Flüssigkeit (Wasser zersetzt bei hoher Temperatur Silikate, greift also Glas stark an und eignet sich daher nicht), alsdann die mit dem Reaktionsmaterial gefüllte und wie üblich zugeschmolzene Glasröhre, verschraubt das Stahlrohr mit Hilfe von Schraubstock und Schraubenschlüssel und erhitzt wie gewöhnlich. Seine Versuche mit verschiedenen Glassorten ergaben folgendes:

---

[1] *B.* 27. 379 und *D. R.-P.* 68 536.

Dünnwandiges Kühlrohr, $^1/_3$ mit Äther gefüllt		Dünnwandiges Kühlrohr, ca. zur Hälfte mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gefüllt		Dickwandiges Kaliglas. Schwefelbestimmung. 0.5 g Thiokarbanilid, 6 ccm Salpetersäure. Spez. Gew. 1,52	
Explodiert bei 190—192° zu Pulver.	Aufsen ca. 70 ccm Äther auf 222° erhitzt, bleibt ganz.	Explodiert bei 187° zu Pulver.	Aufsen 75 ccm Äther und ca. 15 g Ätzkalk. Bei 220° noch ganz.	Explodiert zwischen 220° und 225°.	Aufsen 70 bis 80 ccm Äther und 15 g Kalk $1^1/_2$ Stunde auf 265—270° erhitzt, bleibt ganz.

Eine dünnwandige Glasröhre zur Hälfte mit Alkohol gefüllt, wurde eine Stunde lang auf 275—280° erhitzt. Aufsen befanden sich neben 60—70 ccm Benzin 30—40 ccm Wasser. Die Röhre explodierte nicht, sie war von aufsen durch die Wasserdämpfe korrodiert und mit einem dicken bröckligen Belag belegt, so dafs die Wandstärke nicht mehr so dick wie diejenige gewöhnlicher Probierröhrchen war.

Muencke-Berlin, der die Stahlrohre nebst allem Zubehör und den Explosionsofen liefert, empfiehlt folgender Art zu arbeiten:

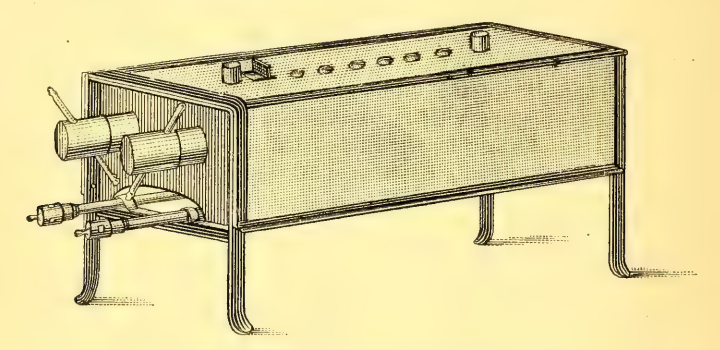


Fig. 55. Explosionsofen für Ullmann-Röhren.

Man giebt in die (auf 600 Atmosphären geprüfte) Stahlröhre etwas (ca. 40—70 ccm) Äther, trockenes Benzin oder ähnliche Substanzen (also nicht Wasser), steckt dann die wie gewöhnlich vorbereitete Einschmelzröhre in das Rohr und schraubt kräftigst den Verschlufskopf mit Hilfe von Schraubstock und Schraubenschlüssel auf. Hierauf wird das Ganze im Ofen wie gewöhnlich erhitzt. Sollen die Röhren über 250—300° erhitzt werden, schraubt man den ebenfalls abgebildeten Kühler auf und kühlt dann die Dichtung mit Wasser. Hat man Säure in der Einschmelzröhre, so kann man zur Vorsicht noch etwas Kalk in die Stahlröhre geben. Die Erneuerung der Bleidichtung, die zum Abdichten des Verschlusses notwendig ist, erfolgt so, dafs in einem eisernen Küchenlöffel oder einem Porzellantiegelchen etwas Blei geschmolzen und so in die Rinne des umgekehrt gestellten Verschlufskopfes (s. Fig. 56) gegossen wird, dafs ein geschlossener Ring entsteht, welcher die

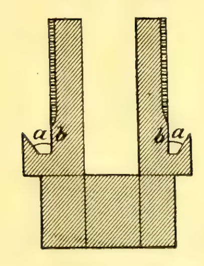


Fig. 56. Abdichten des Rohrs mit Blei.

Rinne ungefähr bis zur Hälfte anfüllt. Alsdann wird der Verschlufs (etwas geschmiert) kräftig auf die Röhre geschraubt. Das Blei prefst sich über die Fläche *a* hinaus, ebenso an *b* entlang, bis in die ersten Schraubenwindungen der Röhre hinein. Eine solche Dichtung ist leicht zu erneuern. Man halte die Röhren reinlich und rostfrei und reibe dieselben daher bei Nichtgebrauch am besten mit etwas geeignetem Öl ein.

Pfungst[1] ist es, der den Ersatz der gläsernen Einschmelzröhren auch im Laboratorium durch Autoklaven erstrebt, und er äufsert sich über die Ansprüche, die man an einen Verschlufs für Einschlufsröhren, die zu Experimentaluntersuchungen dienen sollen, stellen mufs, folgendermafsen:

Der Verschlufs mufs absolut dicht sein, damit sich das Gewicht des Röhreninhalts während des Erhitzens nicht verändert. Er darf von der zu erhitzenden Substanz, sei sie sauer oder alkalisch, nicht angegriffen werden. Er mufs dem inneren Druck selbst bei Entbindung grofser Gasvolumina widerstehen. Er darf beim Erhitzen im Vakuum nicht den Eintritt atmosphärischer Luft gestatten.

Überhaupt mufs der Verschlufs die Möglichkeit bieten, Substanzen bequem im Vakuum zu erhitzen, oder in einem Medium, das aus beliebig zu wählenden Gasen oder Gasgemischen besteht. Nach beendeter Reaktion mufs er das quantitative Auffangen der eventuell gebildeten Gase leicht, gefahrlos und sicher gestatten, und dieses selbst bei sehr gesteigertem Druck. Der Verschlufs mufs von der Röhre vollständig und auf einfache Weise zu entfernen sein, um die peinlichste Reinigung der inneren Röhrenwand zu ermöglichen.

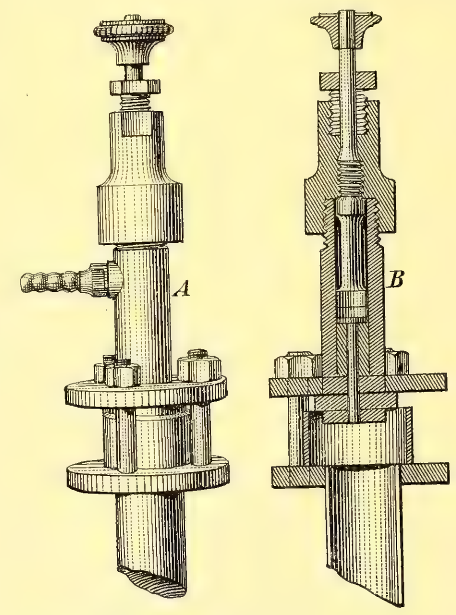


Fig. 57. Laboratoriumsautoklav nach Pfungst.

Zu dem Zweck besteht der Pfungst'sche Apparat aus 2 Teilen: Der Metallröhre und dem Verschlufs, die wir in Aufsenansicht *A* und Durchschnitt *B* nebenbei abgebildet sehen, wobei die Röhre nicht ihrer ganzen Länge nach wiedergegeben ist. Den Verschlufs hat er in einem weiteren Patente[2] gegenüber dem zuerst angewendeten etwas abgeändert. Eine ausführliche Beschreibung des aus Aluminiumbronce oder aus innen emailliertem bezw. verbleitem Eisen hergestellten Apparats erscheint hier nicht nötig, da der im Besitz des Apparats Befindliche sehr bald die nötige Übung im Umgehen mit ihm erlangt. An ihm befindet sich also auch die nötige Vorrichtung, um das Rohr vor dem Beginn der Operation evakuieren zu können. Zum Erhitzen des

[1] *D. R.-P.* 53 228 (1890). — [2] *D. R.-P.* 56 816.

Apparates dient ein kupfernes Ölbad. Die Röhren sind in der Regel 350 mm lang und haben 40 mm innere Weite. Jeder Apparat wird kalt auf 200 Atmosphären Druck geprüft. Da nun bei der staatlichen Prüfung der Dampfkessel mit kaltem Druck auf das Doppelte dessen gegangen wird, was hernach dem Kessel an Dampfdruck zugemutet werden darf, sind hiernach diese Autoklaven für 100 Atmosphären Überdruck in der Hitze bestimmt. Lieferant ist nur der Erfinder Pfungst-Frankfurt a. M.

Worauf wir nicht unterlassen wollen, hinzuweisen, ist, dafs auch der Pfungst'sche Apparat dazu dienen kann, zugeschmolzene Glasröhren mit einem sehr starken Druck zu umgeben, und damit nach der Art der Ullmann'schen Röhren ihre Explosion zu verhindern. So haben Nölting und Freyss[1] Halogenbestimmungen nach Carius gemacht, indem sie die zugeschmolzene Glasröhre in die Pfungst'sche Röhre einführten und mit 50 ccm Äther bedeckten, um bei 250° den gewünschten Druck zu erzielen.

In etwas anderer Weise als Ullmann hat Walter[2] die Aufgabe zu lösen versucht. Ähnlich wie Ullmann bringt er das Glasrohr in eine Stahlröhre, erzeugt aber den äufseren Druck durch Einleiten von Kohlensäure, die er einer Kohlensäurebombe entnimmt. Sein Apparat scheint keine weitere Verbreitung gefunden zu haben. Bei seinen[3] Versuchen über Reduktionen mittels Phenylhydrazin erhitzte er 9 g Äthylnitrat mit 2 Mol. des Reduktionsmittels in einem auf 200 Atmosphären geprüften Autoklaven, aber schon bei 120° trat eine Explosion ein, die den Kopf des Autoklaven abrifs. Also Vorsicht beim Arbeiten mit den unter oftmals enormem Druck befindlichen Metallröhren, die womöglich schon von früheren Operationen her durch Säuren angefressen sind, bleibt in höchstem Mafse geboten.

Im vorangehenden Abschnitt finden wir besondere Angaben über das Verhalten bezw. die Darstellung von:

[1] *Bull. de la soc. industr. de Mulhouse.* 1893. 88. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 53. 132.
[3] *J. pr. Ch.* 2. 53. 450.

Entfärben und Klären von Flüssigkeiten.

Allgemeines über Entfärbungs- und Klärmittel.
Tierkohle.
Schweflige Säure.
Bleiacetat.
Zinnchlorür.
Kieselguhr.

Schon im vorigen Jahrhundert hatte LOWITZ die entfärbende Kraft der Kohle erkannt. Sie ist das in den Laboratorien fast ausschliefslich gebrauchte Entfärbungsmittel.

Aufser ihr wird in geradezu verschwindenden Ausnahmefällen noch die weit schwächer wirkende schweflige Säure verwendet, deren Verwendung schon durch ihre Säurenatur eine weit beschränktere als die der indifferenten Kohle ist, und entsprechend steht es mit dem Zinnchlorür.

Die weiteren entfärbenden und klärenden Mittel, die wir noch kennen lernen, fällen wie das Bleiacetat die zu entfernenden Stoffe (meist Farbstoffe) geradezu aus, oder wirken mechanisch durch eine Art von Flächenanziehung wie Kieselguhr. Auf Flächenanziehung kann doch schliefslich aber auch nur die Wirkung der Kohle beruhen. So kann es denn kommen, dafs man diese ihre Eigenschaft geradezu zur Darstellung der von ihr angezogenen Substanz verwendet, wie wir ebenfalls sehen werden.

Entfärben durch Tierkohle.

Für Laboratoriumszwecke benutzt man am besten reine Blutkohle. SKRAUP[1] warnt besonders vor eisenhaltigen Präparaten, dem Verfasser die Warnung vor kupferhaltigen Präparaten hinzufügen mufs.

Viele ätherische Lösungen, wie sie z. B. durch Ausschütteln erhalten werden, entfärbt gute Tierkohle schon in der Kälte, wenn man sie unter zeitweiligem Schütteln etwa 24 Stunden mit ihnen stehen läfst. Am besten verbindet man diese Art des Entfärbens zugleich mit dem Entwässern der Flüssigkeit, indem man aufser der Tierkohle noch wasserfreies Natriumsulfat, Chlorcalcium oder ähnliches (s. im Abschnitt „Trocknen") in sie giebt.

Die Entfärbung in der Kälte ist aber nur Ausnahme. Im allgemeinen mufs man die zu entfärbenden Flüssigkeiten mit der Tierkohle kochen, und dieses Kochen mufs manchmal stundenlang[2] fortgesetzt werden.

Die Erfahrung lehrt auch immer wieder von neuem, dafs feingepulverte Kohle, namentlich Blutkohle, in geringer Menge mit durch die Filter geht.[3] Man soll deshalb niemals Substanzen zur Elementaranalyse benutzen, die aus Lösungen krystallisierten, die durch Kohle entfärbt waren wegen der doch sehr unerfreulichen Folge einer verdorbenen Elementaranalyse, sondern

---

[1] *M. Ch.* 1. 185. — [2] *Ann.* 240. 169.

[3] Es sei in dieser Beziehung z. B. an LIEBIG's Erfahrungen bei der Elementaranalyse des Allantoins, das von der Entfärbung her noch Spuren Tierkohle enthielt, und so ganz falsche Resultate gab, erinnert. Siehe in dessen Lebensbeschreibung *B.* 23. *R.* 819.

soll sie hernach noch einmal behufs Umkrystallisierens auflösen und filtrieren, bei welcher Gelegenheit die Reste der Kohle dann auf dem Filter zurückbleiben. Indem man nun die das erste Mal zum Entfärben benutzte, auf dem Filter gebliebene Kohle mit Alkohol z. B. auskocht und diesen zum hier empfohlenen zweiten Umkrystallisieren benutzt, gewinnt man zugleich den gröfsten Teil der Substanz wieder, die sonst an der ursprünglich zum Entfärben benutzten Kohle haften zu bleiben pflegt.

Anziehungskraft der Kohle für Substanzen aller Art.

Kohle hält Substanzen aller Art, somit nicht nur Farbstoffe, stark zurück, ja so stark, dafs man darauf also geradezu eine Darstellung mancher Stoffe basieren kann, wofür wir hier gleich Beispiele anführen wollen, da sich zur Besprechung dieser Eigenschaft der Kohle sonst im Buche keine Gelegenheit bietet. Nach Liebermann[1] wird z. B. harnsaures Kalium besonders stark von ihr zurückgehalten, ebenso geht es mit Salzen aromatischer Säuren, so dafs schmerzliche Substanzverluste dadurch herbeigeführt werden können. Sie zerlegt sogar alle fettsauren Salze derart, dafs freie Säuren im Filtrat nachweisbar sind; und nicht anders wirkt sie auf die Salze von Alkaloiden, z. B. auf essigsaures Morphium und citronensaures Koffein. Diese Dissoziationserscheinungen treten aber nur in wässerigen, nicht in absolut alkoholischen Lösungen auf.

Hopff hat wohl zuerst angegeben, dafs die Holzkohle, sowie auch besonders die Tierkohle, den Auskochungen mancher Pflanzenstoffe entweder schon in der Kälte oder doch sicher während des Siedens das bittere Prinzip entzieht. Nach Kromayer[2] eignet sich die Knochenkohle zur Entbitterung solcher Auszüge am besten, und zwar im feingekörnten Zustande, weil nur dann ein leichtes und rasches Auswaschen möglich ist, während die gepulverte Kohle nach dieser Richtung hin manche Übelstände zeigt. Zur Entfernung ihr etwa anhaftender ammoniakalischer Produkte ist sie vorher anhaltend mit Wasser auszukochen und dann frisch auszuglühen.

Aus 300 g Kalmuswurzel gewann Thoms[3] so 0,29 g Bitterstoff, und Geuther[4] verfuhr derart, dafs er den Auszug dieser Wurzel so lange mit Tierkohle kochte, bis der Geschmack erwies, dafs diese allen Bitterstoff der Lösung aufgenommen hatte. Alsdann trocknete er die Kohle und entzog ihr ihn wieder durch Auskochen mit Alkohol von 99 %.

Schweflige Säure.

Aufser durch Tierkohle entfärbt man also auch durch schweflige Säure; Knorr[5] entfärbte z. B. so die methylalkoholische Lösung des Antipyrins.

Wenn sie in den Laboratorien bis jetzt auch eine höchst unbedeutende Rolle spielt, so liegt das in der Technik ganz anders. Hat sie doch seit etwa

---

[1] Sitzungsberichte d. Wiener Akad. 1877. 2. 331.
[2] Die Bitterstoffe Erlangen. 1861. 18. — [3] *Ar.* 1886. 486. — [4] *Ann.* 240. 94.
[5] *B.* 17. 549.

10 Jahren endgültig die Knochenkohle aus der Rohzuckerfabrikation ausgeschaltet, indem sie an ihrer Statt das Entfärben der Säfte besorgt, und damit diese Fabrikation von der so mühevollen und unerfreulichen „Wiederbelebung" ihrer gebrauchten Knochenkohle befreit.

Entfärben durch Fällungsmittel.

Als Fällungsmittel für Farbstoffe findet hauptsächlich Bleiacetat in neutraler und basischer Form Verwendung. Nach Fischer[1] ist das reine zweifach basisch essigsaure Blei viel wirksamer als das gewöhnliche basische Bleiacetat, weil es so manches niederschlägt, was auf den Zusatz des letzteren nicht ausfällt. Solches zweifach basische Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2PbO$, erhält man nach Löwe,[2] wenn man 500 ccm einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Lösung von Bleiacetat mit 100 ccm Ammoniak von 0,96 spez. Gew. in einem Kolben mit gutem Verschlufs kalt vermischt. Nach mehreren Tagen hat sich eine reichliche Krystallisation von ihm gebildet. Diese Krystalle werden auf dem Filter mit wenig destilliertem Wasser abgewaschen. Sie lösen sich hernach schon in kaltem Wasser ohne Rückstand auf.

Die zu entfärbende Flüssigkeit kann eine wässerige oder alkoholische Lösung sein, sie mag neutral oder alkalisch reagieren, das Verfahren ist immer das, dafs man ihr so lange von der neutralen oder basischen Bleiacetatlösung zusetzt, bis das Filtrat hell, wenn erreichbar, wasserhell erscheint. Das Filtrat wird alsdann durch Schwefelwasserstoff oder genaue Zugabe von Schwefelsäure wiederum entbleit. Manches Mal reifst erst der Schwefelbleiniederschlag den Rest des Farbstoffs mit nieder.[3]

Will man basisches Bleiacetat in alkoholischer Lösung verwenden, so setzt man ihm vorher das fünf- bis sechsfache Gewicht an alkoholischem Ammoniak zu, wodurch man eine klare alkoholische Bleilösung erhält.

Aber man beachte wohl, dafs das basische Bleiacetat aufser Farbstoffen auch viele andere indifferente Verbindungen aus den Lösungen ausfällt, so z. B. alle Glukoside. Nach Schmiedeberg[4] werden in der Regel Gummi und Pflanzenschleim schon durch das neutrale essigsaure Blei, sicher durch Bleiessig gefällt, während die löslichen Kohlehydrate in wässeriger Lösung weder mit dem einen noch mit dem anderen einen Niederschlag geben; erst nach Zusatz von Ammoniak fallen sie als Bleiverbindungen aus. Dieses zu wissen ist von besonderem Interesse bei der Verarbeitung von Pflanzenextrakten, z. B. zum Zwecke der Gewinnung von Alkaloïden aus ihnen, auf die wir im Abschnitt „Darstellung von Alkaloïden" näher eingehen werden.

Von besonderem Interesse ist dieses auch in Rücksicht auf die Analyse des Harns. Die Harne Kranker enthalten ja sehr oft Zucker, und so ist es sehr wichtig, dafs Brücke[5] darauf hingewiesen hat, dafs, obgleich also Bleiessig allein in reinen Zuckerlösungen keinen Niederschlag erzeugt, dennoch eine geringe partielle zuckerhaltige Fällung mit ihm aus künstlichen und pathologischen Zuckerharnen erhalten wird.

---

[1] *B.* 27. 3195. — [2] *J. pr. Ch.* 1. 98. 397. — [3] *B.* 24. 4216. — [4] *Z.* 3. 114.
[5] *Ar.* 1880. 447.

Nun ist doch die quantitative Bestimmung des Zuckers in Harnen mittels der Rechtsdrehung, die sie im Polarisationsapparat bewirken, eine sehr oft vorkommende Aufgabe. Die Harne sind aber fast stets zu stark gefärbt, um das direkte Ablesen im Polarisationsapparat zu gestatten, und müssen deshalb vorher entfärbt werden. (Nicht zu vergessen ist, dafs, falls sie Eiweifs enthalten, auch dieses, weil es im Polarisationsapparat links dreht, also einen Teil der Drehung des Zuckers kompensieren würde, vorher entfernt werden mufs. Wie leicht das zu erreichen ist, siehe in der „Praxis der Harnanalyse"; vergleiche die Anmerkung auf Seite 13.)

In den Fällen, wo quantitativ gearbeitet werden soll, wie also beim Entfärben von zuckerhaltigem Harn oder von sonstigen Zuckersäften, mufs der Zusatz von Bleiessig natürlich im bestimmten Mafsverhältnis erfolgen, um die durch ihn veranlafste Verdünnung in Rechnung ziehen zu können. Zur Umgehung dieser Unbequemlichkeit zieht Verfasser es vor, alle Harne mit einer Spur bester Blutkohle zu entfärben, was sehr leicht gelingt und wozu dann keine Mefsgefäfse nötig sind.

Es wurde vorhin erwähnt, dafs manche Verbindungen nicht auf Bleiessig allein, sondern erst auf nachherigen Zusatz von Ammoniak ausfallen. Aber an Stelle des Ammoniaks können auch andere Basen Verwendung finden. So fällte Fischer[1] die Ribose als Bleiverbindung so aus ihrer Lösung, dafs er zu dieser einen Überschufs von basischem Bleisalz und alsdann eine zur Ausfällung dieses Bleis genügende Menge Barytwasser setzte. Durch Zerlegung des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelsäure und Eindampfen des so erhaltenen Filtrats kam er dann zur fast aschefreien Ribose.

Wie man sieht, ist die Behandlung von Lösungen mit Bleiessig behufs Entfärbung noch weit mehr als die mit Tierkohle zugleich zur Darstellung von Körpern geeignet, und speziell manche Farbstoffe sind aus ihren Lösungen überhaupt nur auf diese Art durch Wiederabscheidung aus ihrer Bleiverbindung gewinnbar.

Während in den Laboratorien also fast nur Bleiacetat angewandt wird, wird in einem Patent[2] ganz besonders das Zinnchlorür empfohlen, und es mag dessen Anwendung wohl in manchen Fällen auch in diesen von Nutzen sein. Die dunklen theerigen Rohlaugen von Oxysäuren, wie Salicylsäure, Anissäure, Kresotinsäure, sowie von Phenol und seinen Homologen, bei denen Mittel wie Chlorzink (!) oder reduzierende Agentien, wie Eisenchlorür oder schweflige Säure, ohne jeden Erfolg sind, sollen nämlich diesem Patente zufolge durch das Zinnchlorür auf das vorzüglichste gereinigt werden. So sollte man zu den rohen Salicylsäurelaugen, wie sie das so berühmt gewordene, aber jetzt ganz überholte Kolbe'sche Verfahren lieferte, unter schwachem Erwärmen und Umrühren solange Zinnchlorürlösung geben, bis die sich vom Niederschlage trennende Flüssigkeit wasserklar geworden war, worauf Salzsäure aus dem Filtrate eine Salicylsäure ausfällte, die, nachdem sie bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen war, als rein bezeichnet werden konnte. Heute stellt man also die Salicylsäure[3] weit bequemer als nach dem Kolbe'schen Verfahren dar, so dafs bei ihrer jetzigen Gewinnung diese Reinigung keine Rolle mehr spielen kann.

---

[1] *B.* 24. 4220. — [2] *D. R.-P.* 65131 u. 67696. — [3] *D. R.-P.* 78708.

Etwa 20 Jahre früher haben auch schon ILLASIWETZ und HABERMANN[1] angegeben, dafs, wenn man Eiweifs durch Kochen mit Salzsäure in ein Gemisch von Amidosäuren u. s. w. überführt, man sehr dunkle Laugen erhält. Setzt man dem Gemisch dagegen von vornherein Zinnchlorür zu, so bleibt es weit heller, und die Reindarstellung der entstandenen Produkte ist eine leichtere. Sie haben in ihm damals also kein Entfärbungsmittel, sondern ein Mittel zur Verhinderung unerwünschter Farbstoffbildungen gesehen. Dazu mag es auch bei vielen anderen Spaltungen mit Salzsäure brauchbar sein.

Das Klären von Flüssigkeiten.

Im allgemeinen kann man Flüssigkeiten durch Filtration (siehe den nächsten Abschnitt) klar bekommen. Sind so feine Niederschläge in ihnen verteilt, dafs sie mit durchs Filter gehen, so sucht man diese in gröbere Niederschläge einzuhüllen, damit sie trotzdem von ihm zurückgehalten werden. Man setzt also z. B. zur Flüssigkeit etwas Bleiacetat oder Baryumchloridlösung und giebt dann ein wenig Natriumkarbonatlösung[2] zu, worauf das ausfallende Blei- oder Baryumkarbonat den feinen Niederschlag mit niederreifst.

Auf diesem Wege bringt man jedoch Salze in die Lösungen, die nicht gerade immer erwünscht sind. Durch eine passendere Auswahl der zuzusetzenden Stoffe, nämlich so, dafs diese sich auch zugleich gegenseitig wieder völlig ausfällen, kann man das aber vermeiden.

So hat SCHENK[3] zum Klären von gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten die Wirkung von Thonerde in Verbindung mit Baryumsulfat in statu nascendi besonders geeignet gefunden, und seine Art der Ausführung des Verfahrens ist folgende: Die heifsen, zu reinigenden gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten werden, je nach dem Gehalt der Lösung an Extrakt, mit einer Lösung von Thonerdesulfat versetzt. Nach gutem Durchmischen werden die entsprechenden Barythydratmengen zugegeben und wird unter fortwährendem Rühren auf ca. 20^0 abgekühlt. Z. B. erfordert eine Quebrachobrühe von 4^0 B. auf 1000 l Flüssigkeit 2 kg Thonerdesulfat und 0,944 kg Barythydrat. Die so erhaltenen trüben Flüssigkeiten klären sich nach ihm äufserst schnell, und lassen sich völlig klar filtrieren. Durch die doppelte Umsetzung haben sich also Baryumsulfat und Thonerde gebildet, welche beide auf dem Filter bleiben. Thonerde allein, und zwar als colloïdale Thonerde[4] war schon früher zum Klären empfohlen worden.

Kieselgur.

Haben wir in der Tierkohle ein Mittel, welches im Gegensatz zu Fällungsmitteln, ohne in chemischer Beziehung in Betracht zu kommen, Lösungen entfärbt, so besitzen wir im Kieselgur ein solches, welches, ohne in chemischer Beziehung in Betracht zu kommen, trübe Lösungen, die an sich kein klares Filtrat geben, klar filtrierbar macht. Anfang der sechziger Jahre hat sich schon KRAL[5] die Filtration von Zuckersäften über Kieselgur zu deren

---

[1] *Ann.* 169. 155. — [2] *Z.* 9. 493. — [3] *D. R.-P.* 71309. — [4] *D. R.-P.* 6713.
[5] *Ch. Z.* 17. 1487 u. 1551.

Reinigung patentieren lassen, doch ist dieses Klärverfahren dann wieder ganz in Vergessenheit geraten.

Zu den Flüssigkeiten, bei denen kein in chemischen (nicht bakteriologischen) Laboratorien übliches Filtrieren zu klaren Filtraten führt, gehören nun auch die fauligen, indem die Fäulnisbakterien, weil sie kleiner als die Poren der Papierfilter sind, diese passieren und so das Filtrat trübe erscheinen lassen. Schüttelt man jedoch solche Flüssigkeit mit Kieselgur tüchtig durch, wie es Jolles[1] empfiehlt, so wird man ein klares Filtrat erhalten. Dieses ist namentlich für physiologisch-chemische Arbeiten aller Art oft von grofsem Werte.

Auf diese Weise ist es jetzt auch möglich, in den so häufig vorkommenden, durch Bakterien getrübten Harnen, welche sich nach dieser Methode durch gewöhnliches Filtrierpapier klar filtrieren lassen, Spuren Eiweifs durch die beim Kochen eintretende, durch einen zugesetzten Tropfen Essigsäure nicht wieder verschwindende Trübung, oder nach einer der anderen üblichen Methoden zu erkennen, wofür früher keine Methode bekannt war (s. die Anmerkung Seite 89).

Zum Klarfiltrieren der Urine benutzt Verfasser das rohe Kieselgur, wie es als Verpackungsmaterial sich in Kisten, in denen Chemikalien in Flaschen versandt werden, findet. Wir begegnen übrigens dem Kieselgur später im Buche wieder, worauf wir hier hinzuweisen nicht unterlassen wollen. Wir werden sehen, dafs seine Oberflächenanziehungskraft nicht nur zum Festhalten von Bakterien, sondern auch zur Veranlassung einer innigeren Berührung von Stoffen, die aufeinander wirken sollen, dienen kann, und so Ausbeuten zu quantitativen macht, die ohne seine Gegenwart weit hinter diesem Ergebnis zurückbleiben. Siehe z. B. die Darstellung der Benzolsulfosäure im Abschnitt „Sulfieren."

Schliefslich sei auch mitgeteilt, dafs in der Technik aufser Kieselgur noch Lehm als Klärmittel benutzt wird, und zwar bei der Darstellung des Milchzuckers. Diese erfolgt doch bekanntlich so, dafs man aus der geronnenen Milch das festgewordene entfernt, worauf die Molke anfänglich auf dem Wasserbade hernach auf freiem Feuer konzentriert wird, bis die Erdphosphate ausfallen. Nunmehr wird wieder in Wasser gelöst, was zu einer von Eiweifsteilchen getrübten, nicht ohne weiteres klar filtrierenden Lauge führt. Das Klarfiltrieren erreicht man nun in diesem Grofsbetriebe an einzelnen Orten dadurch, dafs man vor der Filtration die Lösung mit etwas Lehm kräftig durchrührt, um dann erst aus dem vorsichtig wieder eingedampften Filtrat den Milchzucker auskrystallisieren zu lassen.

Wir finden im vorangehenden Abschnitt besondere Angaben über das Verhalten von Lösungen, welche enthalten:

[1] *Z. A.* 29. 406. (1894).

Filtrieren und Abpressen von Niederschlägen.

Abhebern und Dekantieren.
Verschliefsen der Trichter.
Ersatz der glatten Trichter durch gerippte u. s. f.
Filtration bei Minderdruck.
Heifswasser und Heifsdampftrichter. Eistrichter.
Papier-, Glaswolle- und Asbestfilter.
Kolieren.
Auswaschen und Abpressen der Niederschläge.

Für das Filtrieren gelten im grofsen Ganzen die von anorganischen Arbeiten her bekannten Verfahren. Da bei diesen aber das präparative Arbeiten im Verhältnis zum analytischen sehr zurück tritt, hat man in den organisch-chemischen Laboratorien, wo doch das Gegenteil der Fall ist, die Verfahren für erstere Zwecke allmählich weiter ausgebildet.

Das Abhebern.

Man wird auch hier gröfsere Mengen klarer Flüssigkeiten, die über schlecht filtrierenden Niederschlägen stehen, abhebern, und die Niederschläge durch Dekantieren auszuwaschen versuchen, bevor man sie aufs Filter bringt. Nun haben gewöhnliche Heber, deren beide Enden nach unten sich öffnen, eine ziemlich stark saugende Kraft, welche, wenn man die Flüssigkeit wirklich möglichst vollständig vom Bodensatze abzuziehen sucht, stets zum Mitreifsen eines Teils des Niederschlags führt. Biegt man aber das kürzere Ende des Hebers nach oben um, wie die Abbildungen eines einfachen und eines vollkommeneren Exemplars zeigen, so fällt diese Unannehmlichkeit fort. Man kann sogar ihren umgebogenen Teil vorsichtig in den Niederschlag einsenken, so dafs die Öffnung *A* dann dicht über diesem liegt, und hat nun trotzdem kein Mitreifsen des Niederschlags zu befürchten, wie die Erfahrung lehrt.

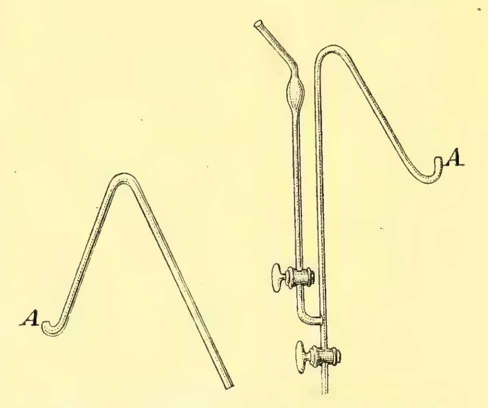


Fig. 58. Heber mit aufgebogenem Saugende.

Die Trichter.

Statt in gewöhnliche Trichter Papierfilter zu legen, kann man hier in vielen Fällen so verfahren, dafs man in sie eine Glaskugel legt, und auf diese 1 bis 2 cm hoch Seesand schüttet. Das Filtrieren pflegt sehr rasch vor sich zu gehen, und sollte sich das Filter verstopfen, so kann man die

oberste Fläche des Sandes selbst bei gefülltem Trichter mit einem Spatel vorsichtig wegkratzen, um es von neuem zu beschleunigen. Den gröfsten Teil der Substanz wird man frei von Sand aus dem Trichter bringen, den Rest trennt man von ihm durch Abschlemmen. Hat man es mit verhältnismäfsig grobkörnigem Material, z. B. Krystallen in ihrer Mutterlauge zu thun, so kann man auch den Sand fortlassen.

Faltenfilter haben aufser der Unbequemlichkeit ihrer Herstellung den Nachteil leicht zu reifsen. Man benutzt deshalb statt ihrer weit besser gerippte Trichter, in die man glatte Filter legt, wobei dann also die Form des Trichters dafür sorgt, dafs die Hälfte ihrer Oberfläche als Filtrierfläche zur Geltung kommt. Von den gläsernen gerippten Trichtern hat Verfasser die nebenbei abgebildete Form *A* am schnellsten arbeitend gefunden; aber auch die Porzellantrichter *B* bewähren sich gut. Letztere können, da sie viel Wärme in sich aufspeichern, also lange heifs bleiben, bei schnell filtrierenden Flüssigkeiten öfters den Heifswassertrichter (siehe weiterhin) ersparen. Sobald es sich um grofse Trichter handelt, tritt stets die Gefahr des Reifsens der Spitze des Papierfilters infolge übermäfsigen Drucks der hohen auf ihr lastenden Flüssigkeitssäule ein. Zur Vermeidung des Übelstandes legt man in die Öffnung eines grofsen Rippentrichters einen kleinen gewöhnlichen Trichter hinein, wodurch diese Gefahr beseitigt wird, indem dann die Spitze an ihm die nötige Unterstützung findet.

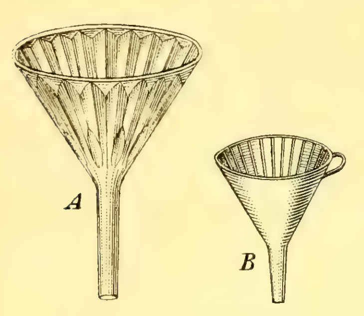


Fig. 59. Rippentrichter.

Filtration unter Minderdruck.

Das Filtrieren unter Verwendung von Minderdruck hat zur Beschleunigung des Vorgangs, sowie zur bequemeren Handhabung der Niederschläge, ebenfalls zu manchen Änderungen gegenüber dem Arbeiten mit anorganischen Niederschlägen für analytische Zwecke geführt. Doch konnte das Prinzip keine Änderungen mehr erleiden.

Da bei organischen Arbeiten oft die möglichst verlustlose Gewinnung auch geringer Filtratmengen von hohem Werte ist, liefern jetzt Bender & Hobein, München, Filtrierstutzen in Form und Gröfse der Reagenzgläser, welche auf einem Untersatz durch Federn festgehalten werden. Hierdurch ist das Hängenbleiben von viel Flüssigkeit im Gefäfs, im Gegensatz zu den gröfseren eigentlichen Filtrierstutzen vermieden.

Bei den älteren Filtrierstutzen mufs der Hals des Trichters durch einen Gummistopfen geführt werden, der seinerseits auf den Hals des Stutzens passen mufs. Walter bewirkt jetzt luftdichten Abschlufs so, dafs er auch den Hals des Filtrierstutzens trichterförmig formt. Nunmehr wird, wenn in diesem ein entsprechend grofser Gummiring *A* liegt, jeder beliebige Trichter ohne weiteres auf ihn gesetzt werden können, worauf nach Anlassen der Pumpe die Dichtung durch den Luftdruck selbst erfolgt. Man hat hier also nicht nötig, den Gummistopfen in den Hals eines Stutzens hineinzudrücken, und

was wichtiger ist, man kann nach Abstellung der Pumpe den gefüllten Trichter, ohne einen Zug ausüben zu müssen, durch den öfters Teile des Trichterinhalts herausgeschleudert werden, vom Stutzen wieder abheben.

Um das auf dem Filter sich ansammelnde Material sich nicht in die Spitze des Trichters ziehen zu lassen, sowie zur Vergröſserung der Filterfläche, die immer beschleunigend wirken muſs, legt man in die Trichter nach WITT's[1] Vorschlag Filterplatten von Porzellan, die reichlich mit Löchern versehen sind. Man bedeckt sie mit einem gewöhnlichen runden Filter.

BUCHNER[2] hat diese Platten mit dem Trichter zusammen aus Porzellan aus einem Stück herstellen lassen. Während die WITT'schen Platten für kleinere Substanzmengen sich in den Glastrichtern sehr gut bewähren, zieht Verfasser für gröſsere die BUCHNER'sche Anordnung vor, bei der die Abdichtung von vornherein gegeben ist. Wir sehen einen solchen Filtriertrichter mit seinen graden Wänden auf Figur 63 abgebildet.

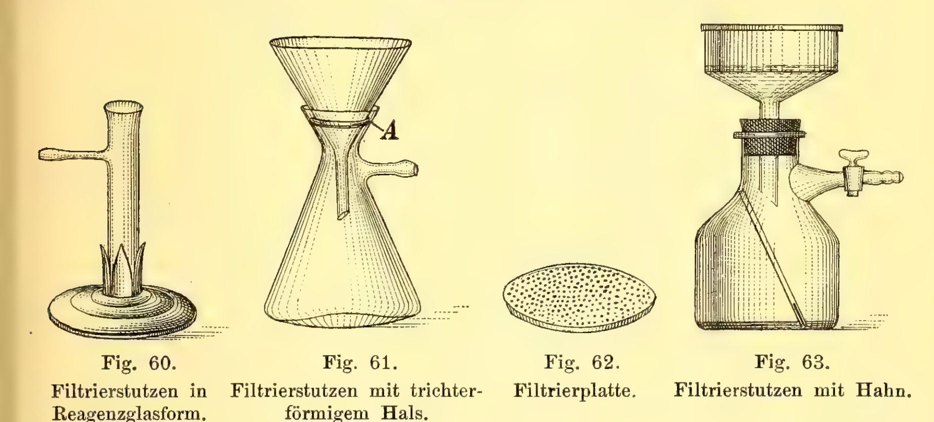


Fig. 60. Filtrierstutzen in Reagenzglasform.

Fig. 61. Filtrierstutzen mit trichterförmigem Hals.

Fig. 62. Filtrierplatte.

Fig. 63. Filtrierstutzen mit Hahn.

Er ist hier auf einen Filtrierstutzen mit Hahn, wie ihn WAHL[3] vorgeschlagen hat, und wie ihn KÄHLER & MARTINI, Berlin, liefern, aufgesetzt. Der Vorteil dieses Hahns besteht in folgendem:

Bei der gewöhnlich üblichen Filtriermethode muſs die Saugpumpe, solange die Filtration vor sich geht, beständig das Vacuum aufrecht erhalten und kann zu keiner zweiten gleichzeitigen Filtration benutzt werden. Bei Anbringung des Hahns genügt es, sobald in der Flasche ein Vaccum vorhanden, ihn zu schlieſsen, worauf die Filtrierpumpe zu weiteren Zwecken benutzt werden kann. Das Abdichten solcher Hähne ist uns von Seite 50 her bekannt.

Eine in die Flasche gebrachte Glasröhre, deren eines Ende geschlossen ist, ist beim perfekten Vacuum leer, während sie sich beim geringsten Luftzutritt mit dem Filtrat füllt, und so diesen anzeigt.

Porzellantrichter von üblicher Form, in denen die WITT'schen Platten gleich mit angebracht sind, hat HIRSCH empfohlen, auch sie bewähren sich in gleicher Weise.

---

[1] *B.* 19. 918. — [2] *Ch. Z.* 1888. 1277. — [3] *Ch. Z.* 1897. 415.

Handelt es sich um gröfsere Substanzmengen, als sich auf gewöhnlichen Filtern bewältigen lassen, so kann man sich der Nutschen bedienen, wie sie ebenfalls Buchner[1] zuerst für Laboratorien empfohlen hat. Sie bestehen aus einem grofsen Porzellansieb (s. Fig. 64), welches auf einem doppelt tubulierten Glascylinder aufgeschliffen ist. Die obere Tubulatur wird mit der Luftpumpe verbunden, während aus der unteren nach Abstellung der Pumpe, das Filtrat von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann. Verfasser hat jedoch gefunden, dafs es schwer hält, auf die Dauer die so grofse Schliffläche zwischen dem Porzellansieb und dem Glascylinder dicht zu halten.

In ganz anderer Weise hat Pukall[2] die Frage der Filtration bei Minderdruck zu lösen versucht. Seine Filter bestehen nicht aus Papier sondern aus recht hart gebrannten porösen Thonflaschen, wie sie die Abbildung 65 wiedergiebt. Sie sind aus so hartem Thon, dafs Stahl ihre Oberfläche nicht ritzt,

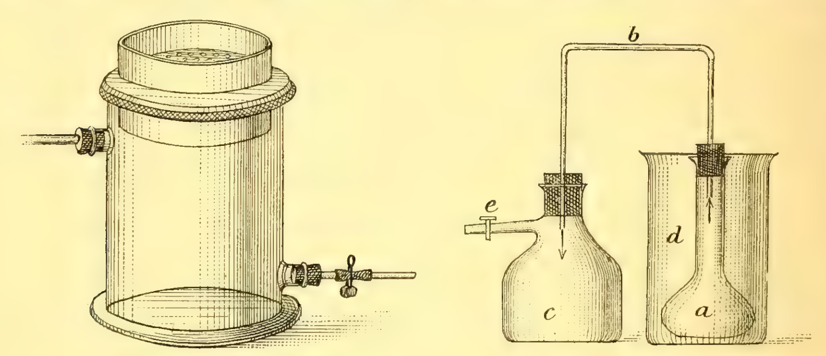


Fig. 64. Nutschapparat. Fig. 65. Thonfilterflaschen.

sondern sich an ihnen abschleift, weshalb ein Zerbrechen bei ihnen wenig zu befürchten ist. Die Filtration erfolgt hier von aufsen nach innen, indem das Filter *a* in das Becherglas *d* kommt. Die Verbindung mit der Vorlage *c* geschieht durch das Glasrohr *b*, das man durch eine Kautschukverbindung leichter beweglich machen kann. Nachdem man das System evacuiert hat, schliefst man den Hahn *e*, und überläfst den Apparat etwa über Nacht sich selbst. Je nachdem der in der Flüssigkeit suspendierte Niederschlag sich an das Filter anlegt, geht die Filtration schneller oder langsamer von statten. Das Filtrat ist stets völlig klar, und es ist gleichgültig, ob die Flüssigkeit stark sauer oder stark alkalisch, ob sie heifs oder kalt ist. Das Auswaschen der Niederschläge macht keine Mühe, und sie selbst sind hernach leicht abnehmbar oder abspritzbar.

Heifswasser und Heifsdampftrichter.

Für heifsgesättigte Flüssigkeiten, aus denen schon während des Erkaltens sich Krystalle auszuscheiden beginnen, ist es nötig, heifse Trichter anzuwenden, da sonst durch die Abkühlung in ihnen bereits das Krystallisieren beginnt und dadurch das Weiterfiltrieren unmöglich wird.

[1] *Ch. Z.* 1889. 95. — [2] *B.* 26. 1059.

Ist die Menge des siedend zu filtrierenden recht gering, wie es meist bei Substanzen, die für die Elementaranalyse bestimmt sind, der Fall sein wird, so fährt man, vor dem Einlegen des Filters, mit dem Glastrichter durch eine Flamme, bis er recht heiſs geworden. Das genügt dann bei Anwendung eines guten Filtrierpapiers in den meisten Fällen, um während der kurzen Zeit dieses Filtrierens das Ausscheiden von Krystallen im Trichter oder seinem Halse hintanzuhalten. In sonstigen Fällen bedient man sich des Heiſswassertrichters, in der Art etwa, wie ihn Fig. 66 wiedergiebt. Sehr häufig sind aber die zu filtrierenden Lösungen alkoholische oder sonst feuergefährliche, und daſs Heiſswassertrichter infoge der dicht neben ihnen stehenden Flamme kleine Brände in den Laboratorien verursachen, ist daher eine oft zu beobachtende Erscheinung. Man soll sich in solchen Fällen daher lieber der Heiſsdampftrichter von Bergami und Stange bedienen, wie sie zuerst Kähler und Martini geliefert haben. Bei ihnen ist also die Wärmequelle durchgeleiteter Dampf, und jede Feuersgefahr ausgeschlossen. Aber die Temperatur des Dampfes muſs, wenn der Dampftrichter seinen Zweck gut erfüllen soll, wesentlich höher sein, als die Temperatur der zu filtrierenden Lösung. Für wässrige Lösungen eignet sich daher Cumol, Siedep. 165°, für Anilin- Phenol-, oder Nitrobenzollösungen verwendet man α-Bromnaphtalin, Siedep. 280°.

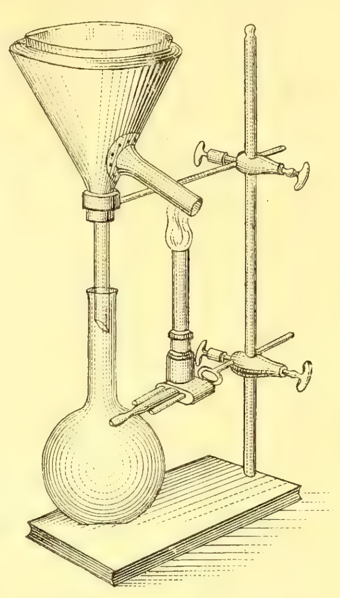


Fig. 66. Heiſswassertrichter.

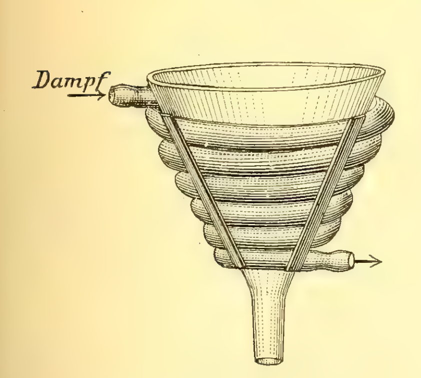


Fig. 67. Heiſsdampftrichter.

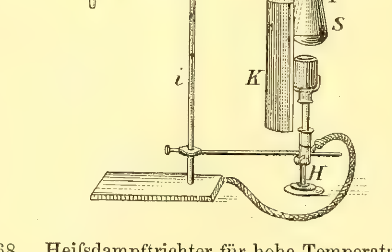


Fig. 68. Heiſsdampftrichter für hohe Temperaturen.

Die Notwendigkeit der Verwendung derartiger, nicht wie das Wasser in beliebiger Menge zur Verfügung stehender Flüssigkeiten hat es dann wünschenswert erscheinen lassen, den Dampferzeuger so mit dem Dampftrichter

zu verbinden, dafs der verdichtete Dampf wieder in ihn zurückfliefst. Dem entspricht die von PAUL[1] angegebene Konstruktion, welche wir in Figur 68 abgebildet sehen. Im kupfernen Siedegefäfs *S* wird durch den Brenner *H* die Heizflüssigkeit, deren Siedepunkt beliebig hoch liegen kann, zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe steigen durch das Rohr *A* in die Trichterspirale *I*, umspülen den Trichter und gelangen in das Siedegefäfs zurück, welches ein etwa 60 cm langes Glasrohr *D* als Luftkühler trägt. Der Schirm *K* trennt den Brenner vom Filtrat. Der Tubus *F* dient zum Füllen und Entleeren des Siedegefäfses. Indem ein andauernder Rückflufs des Materials stattfindet, kann man mit 30—50 ccm Siedematerial den Apparat beliebig lange in Thätigkeit halten.

Oft genug kommt es aber vor, dafs auch bei Verwendung von Heifswasser- oder Heifsdampftrichtern die Filtration, wenn sie langsam verläuft, nur ungenügend von statten steht, indem schliefslich doch Verstopfung des Filters eintritt. Für solche Fälle bleibt wohl nichts anderes übrig, als den Trichter gut zugedeckt nebst einem Untersatz in einen hinreichend grofsen, auf die entsprechende Temperatur gebrachten Wärmeschrank zu stellen, um so der Flüssigkeit genügende Zeit zum Ablaufen zu lassen. Besondere Apparate für den Zweck für chemische Laboratorien sind bisher nicht konstruiert, und die in den bakteriologischen üblichen Dampfsterilisatoren, die ja diesem Zwecke dienen können, sind nur für wässrige Lösungen brauchbar.

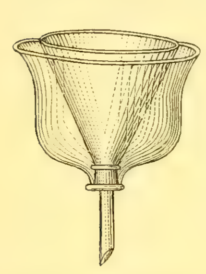


Fig. 69. Eistrichter.

Eistrichter.

Kommt man in die Lage, Blut und ähnliche leicht zersetzliche Flüssigkeiten filtrieren zu müssen, so wird man den Trichter in der abgebildeten Art, wie es SCHMIDT empfohlen hat, mit einer Kühlglocke umgeben, die man mit Eis oder einer Kältemischung füllt.

Papier-, Glaswolle- und Asbestfilter.

In allen Fällen, in welchen es möglich ist, benutzt man Papierfilter, doch kommen verschiedentlich Ausnahmen vor, in denen ihre Verwendung nicht angebracht ist. So in der Eiweifschemie. Manche Eiweifsniederschläge haften z. B. nach ihrem völligen Auswaschen derart am Papier, dafs sie beim Herunternehmen von ihm schliefslich nicht frei von seinen Fasern zu erhalten, also in diesem Zustande nicht mehr für die Elementaranalyse geeignet sind. In derartigen Fällen wird man an Stelle des Papiers rundgeschnittene und wie Papier gefaltete Stücke von feinem weifsen Seidentuch[2] in den Glastrichter legen.

Wenn hier die schliefsliche Beschaffenheit des Niederschlages die Ursache für die Unbrauchbarkeit von Papierfiltern ist, so hat sie natürlich weit öfter ihren Grund in der zu sauren oder zu alkalischen Beschaffenheit des zu Filtrierenden, welche die Benutzung von Papier geradezu unmöglich machen.

[1] *B.* 25. 2209. — [2] *Z.* 19. 8.

Dazu sei bemerkt, daſs für Papier schon nicht mehr geeignete alkalische Flüssigkeiten, wenn sie nicht zu stark alkalisch sind, sich oft noch sehr gut durch Baumwollwatte filtrieren lassen. In den sonstigen Fällen verwendet man Glaswolle oder Asbest, von denen erstere schneller zu filtrieren pflegt. Namentlich wenn man etwas Asbest ohne weiteres in den Trichter legt, macht sich eine sehr unerfreuliche Langsamkeit geltend. Ganz so einfach, wie meist angenommen wird, ist aber auch die Herstellung eines guten Asbestfilters durchaus nicht, sondern man hat dazu nach CASAMAYOR[1] folgender Art zu verfahren. Der Asbest wird durch ein grobes Drahtsieb gerieben, der durchfallende Teil auf einem feinen Sieb durch aufströmendes Wasser von den feinsten Partikelchen getrennt, der zurückbleibende Asbestbrei im Becherglas mit starker Salzsäure ausgekocht, auf einem Trichter mit durchlöchertem Platinkonus mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel geglüht. Zur Beschleunigung des Filtrierens bedient man sich auch bei den Glaswolle- und Asbestfiltern der Luftpumpen, wobei man dann unter das Filtermaterial, wie beim Papier, einen kleinen Konus aus Ölpapier oder einen Platinkonus legt.

Kolieren.

Bei organischen Arbeiten kommen viele Niederschläge in gröſseren Mengen vor, die sich weder durch Dekantieren auswaschen, noch an der Pumpe absaugen lassen. In solchen Fällen koliert man die Flüssigkeit, was man nach GENTELE[2] in etwa folgender Art ausführt:

In den Saum quadratisch geschnittener Tücher läſst man starke fest gedrehte Schnüre von Hanf einnähen, die etwa 30 cm aus dem Saum herausragen. An jeder Ecke des Tuches hat man dann zwei hervorragende Schnurenden.

Den zugehörigen Filterrahmen verfertigt man aus vier Holzlatten, die etwas länger sind, als die Seiten der Tücher. Diese Latten werden so zusammengesetzt, daſs sie ein Viereck und an den vier Ecken Kreuze bilden, deren Enden über das Viereck hinausragen.

Beim Gebrauche bindet man das Tuch mit seinen Schnüren so auf, daſs jede Ecke des Tuches eine Ecke des Rahmens trifft, indem die Schnüre um die Kreuzungsstellen der Latten geschlungen und befestigt werden.

Dieser Rahmen wird so auf irgend eine Art von Gestell gelegt, daſs das Filtertuch frei hängt und ein Gefäſs darunter gesetzt werden kann. Zum Filtrieren werden die Tücher erst angenetzt, am besten, bevor sie aufgebunden werden. Dadurch ziehen sich die Maschen zusammen, und der Niederschlag läuft nicht so leicht durch.

Unter jedes Tuch stellt man ein Gefäſs derart auf, daſs die Spitze des Sackes, den es bildet, sich über diesem Gefäſs befindet. Alsdann giebt man den zu filtrierenden Niederschlag auf das Tuch, das man mit Filtrierpapier bedecken kann. Da aber in diesem Falle das Papier aufzuschwimmen pflegt, ist es besser, auf dieses dann noch ein zweites Tuch zu legen. Diese letztere Methode dient auch in der Technik zum völligen Klarfiltrieren siedender Laugen. Man nimmt dort die Tücher Quadratmeter groſs, hat passende

[1] *Ar.* 1883. 377. — [2] *Farbenfabrikation.* Stuttgart 1860.

Spannvorrichtungen, und läfst die zwischen die Tücher gelegten Papierbogen sich mit ihren Rändern überragen, um schliefslich völliges Klarfiltrieren sicher zu erzielen. Verfasser hat mit 3 derartigen neben einander stehenden Filtern oft 10 000 l siedende Blutlaugensalzlösung in $1^1/_2$ Stunden filtriert.[1] Das anfangs etwa trüb Durchlaufende wird wieder aufgegossen, bis das Filtrat nichts zu wünschen übrig läfst. Im Laboratorium beschleunigt man das Durchlaufen auch wohl dadurch, dafs man mit einem Spatel den festen Brei von aufsen nach innen schiebt, so dafs die Flüssigkeit wieder mit dem Tuch in Berührung kommt. Während man dies thut, wechselt man den Untersatz, weil das Filtrat nun wieder anfangs leicht trübe läuft.

Sollen Filtertücher längere Zeit vorhalten, so müssen sie nach jedesmaligem Gebrauch gut ausgewaschen werden.

In der Fabrikpraxis werden als Filtriervorrichtungen aufserordentlich viel die Filterpressen benutzt. Während man im Laboratorium durch Verminderung des Luftdrucks höchstens zu einer Atmosphäre Druckwirkung gelangen kann, wird bei diesen das zu filtrierende Material mittels Druckpumpen zwischen grofse Filtrierflächen geprefst. Dabei geht man bis zu 20 Atmosphären Druck, aber mit dem steigenden Druck vermehrt sich auch die Schwierigkeit des Abdichtens der zahlreichen Kammern. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei den Autoklaven (Seite 84). Was Arbeiter in der Fabrik infolge jahrelanger Übung und Erfahrung leicht erreichen, wird dem noch nicht technisch beschäftigt gewesenen Chemiker sehr oft kaum glücken, namentlich, wenn die Apparate nach öfterem Gebrauche anfangen Reparaturen zu erfordern. Man hat auch Filterpressen für Laboratorien konstruiert, die wohl von allen im vorausgehenden genannten Firmen zu beziehen, aber aus dem angegebenen Grunde nicht sehr verbreitet sind. Das Arbeiten mit ihnen ergiebt sich aus ihrer Konstruktion und braucht deshalb hier nicht beschrieben zu werden.

Auswaschen der Niederschläge.

In fast allen Fällen wird man Niederschläge, die sich in wässrigen Flüssigkeiten befinden, mit destilliertem Wasser auswaschen, alkoholische mit Alkohol u. s. w.

Aber es soll nicht unerwähnt bleiben, dafs beim Auswaschen einzelner in wässrigen Flüssigkeiten befindlicher Niederschläge das destillierte Wasser, falls es nicht der Prozefs geradezu erforderlich macht, mit Vorteil durch eine schwache Salzlösung ersetzt wird, da feine Niederschläge dann viel weniger leicht mit durchs Filter gehen. So ging z. B., wie v. BAEYER[2] mitteilt, dafs bei einer Oxydation in alkalischer Lösung aus Kaliumpermanganat abgeschiedene Manganhyperoxydhydrat beim Auswaschen mit destilliertem Wasser mit durchs Koliertuch, doch hörte dieser Übelstand bei Benutzung von sodahaltigem Wasser sofort auf.

Da von der anorganischen Chemie her ja bekannt ist, dafs z. B. Flufswasser, in welchem man Lehm aufschwemmt, nach wenigen Stunden durch

---

[1] Siehe die Abbildung in Band VII S. 341 des „Buches der Erfindungen, Gewerbe und Industrien".

[2] *Ann.* 245. 139.

Absetzen wieder geklärt ist, während, wenn das gleiche Quantum Lehm in der gleichen Menge destillierten Wassers aufgeschwemmt wird, dieses noch nach Tagen milchig getrübt erscheint, indem die feinsten Partikelchen sich so lange schwebend erhalten, hat die Erscheinung nichts auffallendes.

Weiter giebt Ritthausen[1] an, dafs es die Gewinnung des Klebers aus Weizenmehl sehr erleichtert, wenn man das Mehl statt mit 70—80 % destilliertem Wasser mit ebensoviel hartem oder Gipswasser einteigt, indem hier beim nachherigen Auswaschen durch die im Wasser gelösten kohlensauren und schwefelsauren Erden die Auflösung und Wegspülung derjenigen Bestandteile des Mehles verhindert wird, welchen der Kleber die ihm eigentümliche Beschaffenheit verdankt. Weizenkleber ist sonach unter Verwendung von destilliertem Wasser überhaupt nicht darstellbar.

Das Abpressen der Niederschläge.

Oft ist es erwünscht, einen an der Pumpe abgesogenen Niederschlag, oder einen solchen, der auf einem Koliertuch gut abgelaufen ist, durch Abpressen von der in ihm noch enthaltenen Flüssigkeit möglichst weiter zu befreien. Zu diesem Zwecke bediente man sich von immerher der verschiedenartigsten Pressen, die aber, da ihre Prefsbacken aus Metall gefertigt waren, den Fehler hatten, leicht angegriffen zu werden. Witt[2] hat dann Pressen, wie sie nebenbei abgebildet und von Kähler & Martini, Berlin, beziehbar sind, herstellen lassen, deren Backen aus glasierter Porzellanmasse bestehen. Das Unterteil hat 240 mm im Quadrat und ist mit einer rings herumlaufenden Rinne versehen, welche die ablaufende Flüssigkeit auffängt, und wenn dieselbe reichlich ist, durch eine Schnauze abfliefsen läfst. Das Oberteil bildet eine Pyramide von 155 mm im Quadrat und 85 mm Dicke, welche an ihrer abgestumpften Spitze von einer gufseisernen mit Kautschuk gefütterten Kappe gefafst und umschlossen wird. Die Prefsflächen beider Backen sind sauber geschliffen und mit Rinnen versehen, welche sich kreuzen und der aus dem Prefsgut austretenden Flüssigkeit Abzug gewähren. Die beiden Backen liegen vollkommen frei in der Umfassung, so dafs sie jederzeit herausgenommen und gereinigt werden können. Die von der Königlichen Porzellanmanufaktur Berlin gelieferten Porzellanbacken halten den sehr bedeutenden Druck der Spindelpresse aus, ohne zerdrückt zu werden.

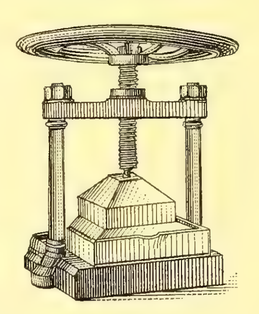


Fig. 70. Spindelpresse mit Porzellanbacken.

[1] Die Eiweifskörper der Getreidearten. Bonn 1872. S. 4. Dieses kleine, in seiner Art noch ganz unübertroffene Buch hat leider bisher keine Neuauflage erfahren.

[2] *B.* 26. 1695.

Krystallisation.

(Aussalzen.)

Krystallisieren aus heifsen oder verdunstenden Flüssigkeiten.
Krystallisationsmittel, ihre Auswahl und Beschaffenheit.
Krystallalkohol, Chloroform u. s. f.
Gewinnung der Krystalle aus den Lösungsmitteln und Mutterlaugen.
Die für krystallographische Zwecke brauchbaren Krystalle.
Umkrystallisieren.
Mischkrystalle.
Krystallinfektion.
Fraktionierte Krystallisation.
Krystallisieren nahestehender Derivate.
Aussalzen.

Die Überführung organischer Körper in Krystalle wird durch Lösen derselben in geeigneten Lösungsmitteln bewirkt. Diese sättigt man in den allermeisten Fällen, nachdem man sie zum Kochen erhitzt hat, mit der umzukrystallisierenden Substanz, die dann beim Erkalten sich in Krystallen wieder ausscheidet.

Zur Erzielung gröfserer Krystalle mufs man die Flüssigkeit sich langsam abkühlen lassen. Man kocht z. B. das Filtrat heifsgesättigter Lösungen, die während des Filtrierens im untergestellten Becherglase bereits zu krystallisieren begannen, zur Wiederauflösung der Krystalle nochmals auf, setzt das Becherglas in das Wasser eines Wasserbades, das man passend erhitzt hat, also für wässrige Lösungen zum Sieden, für alkoholische auf 80° und so fort, und deckt das Ganze mit einem Tuche zu. Verfährt man auf diese Weise z. B. beim Umkrystallisieren von 5 g roher Hippursäure aus siedendem Wasser, so kann man sie sogleich in 5—6 cm langen Krystallen erhalten.[1]

Öfters krystallisiert man auch aus leicht verdunstenden Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff um. Ihrem allmählichen Verschwinden entspricht die Ausscheidung der Krystalle.

Um aus heifsen Lösungen mehr Krystalle zu erzielen, als sie bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur liefern, ist es oft vorteilhaft, sie selbst, oder ihre Mutterlauge nach Entfernung des ersten Krystallanschusses stark abzukühlen, ein technisch bekanntlich sehr ausgebildetes Verfahren. Man mufs für diesen Zweck aber dann im Laboratorium nicht Wasser als Lösungsmittel wählen, damit kein Festwerden des Lösungsmittels eintrift, sondern etwa Schwefelkohlenstoff, der bei —116° Alkohol von 95 Proz. der bei —130°,[2] oder Äther, der noch niedriger erstarrt[3] und Petroläther wird nicht einmal in flüssiger Luft fest,

Als Kältemischungen verwendet man etwa gleiche Teile Kochsalz und Schnee, die —17°, Chlorcalcium und Schnee, die —48° liefern. Stellt man noch gröfsere Ansprüche, so wird man starre Kohlensäure mit Äther zu einem Brei anrühren, in welchen man das Gefäfs setzt. Mit letzterer Mischung kann man bei Verwendung eines Vacuums bis —140° gelangen. Ausführliche Angaben über das Arbeiten bei solch niedrigen Temperaturen

---

[1] Eine Methode zur Gewinnung regelmäfsiger Einzelkrystalle von ganz besonderer Gröfse beschreibt Meyer (*Ar.* 1878. 312.) — [2] *Ar.* 1884. 63. — [3] *B.* 10. 73.

hat jetzt HEMPEL[1] gemacht. Da es nicht oft vorkommen wird, soll hier nur auf sie aufmerksam gemacht sein.

Ein sehr seltener Fall, dessen Auffinden wohl immer einem Zufall zu verdanken, ist es, wenn irgend ein indifferenter organischer Körper, der als solcher kaum zum Krystallisieren zu bringen ist, eine gut krystallisierende Doppelverbindung mit einem anorganischen Salz bildet. Dahin gehört der Traubenzucker, welcher, wie man lange[2] weiſs, mit Kochsalz zusammen in centimetergroſsen Krystallen von der Formel $2 C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$, die, wenn man sie aus ihrer konzentrierten Lösung mit Methylalkohol[3] ausfällt, in wasserfreiem Zustande erhalten werden, auskrystallisiert. Nur auf diesem Wege ist es, bis FISCHER im Jahre 1885 die Osazone auffand, möglich gewesen, aus diabetischem Harn den Traubenzucker als solchen fest zu bekommen.

Weiter werden Krystalle auch durch Sublimation erhalten. Sonstige Methoden ihrer Gewinnung kommen bei organischen Körpern fast nie in Anwendung.

Die Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel benutzt man etwa folgende oder passende Gemische von ihnen, die bei ihrer Verwendung im speziellen Falle vor allem der Bedingung genügen müssen, ohne chemische Einwirkung auf die umzukrystallisierenden Stoffe zu sein:

Von anorganischen Mitteln kommen in Betracht:

Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure,

von organischen:

Aceton, Ather, Äthylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Essigsäure, Methylalkohol, Nitrobenzol, Petroläther, Phenol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Toluol.

In nicht so zahlreichen Fällen gelangen die nachstehend benannten Lösungsmittel zur Anwendung. Manche von ihnen sind in gewissen Fällen die einzig zum Ziele führenden, und ihre Benutzung, die vielleicht auf den ersten Blick etwas gesuchtes hat, so daſs ihre Nennung hier überflüssig scheint, war geradezu eine Notwendigkeit. Ihre Zahl ist in den 8 Jahren, die seit ihrer letzten Zusammenstellung verflossen sind, nicht mehr sehr gestiegen.

Äthylbenzoat,[4] Allylalkohol,[5] Ameisensäure,[6] Amylal,[7] Anilin,[8] Azobenzol,[9] Chinaldin,[10] Cumol,[11] Dimethylanilin,[12] Epichlorhydrin,[13] Fluorwasserstoffsäure,[14] Glycerin,[15] Isobutylalkohol,[16] Kanadabalsam[17] oder Kolophonium (für Krystallisationserscheinungen unter dem Mikroskop). Kreosol, Naphtalin, Olivenöl (dient auch meist als unschuldiges Lösungsmittel für Substanzen, die Tieren unter die Haut gespritzt werden sollen). Paraffin,[18] Petroleum,[19] Salpetersäure, Schweflige Säure,[20] Teeröl,[21] Terpentin,[22] Thiophen, Xylol,[23] Walrat.[24]

---

[1] *B.* 31. 2993. — [2] *Ann.* 31. 195. — [3] *Ann.* 272. 165.
[4] *B.* 31. 1278. — [5] *B.* 19. 373. — [6] *Ann.* 271. 266. — [7] *B.* 26. 439.
[8] *Ann.* 157. 367. — [9] *B.* 23. 184. — [10] *D. R.-P.* 83046. — [11] *B.* 17. 2812.
[12] *B.* 26. 1035 u. *D. R.-P.* 73354. — [13] *Ch. Z.* 1897. 97. — [14] *B.* 12. 581.
[15] *D. R.-P.* 46252. — [16] *B.* 20. 3275. — [17] *B.* 23. 1747. — [18] *B.* 25. *R.* 488.
[19] *B.* 24. 2597. — [20] *D. R.-P.* 68474. — [21] *B.* 24. *R.* 652. — [22] *Ann.* 66. 7.
[23] *B.* 25. *R.* 185. — [24] *B.* 4. 334.

Auswahl der Lösungsmittel.

Wenn auch im allgemeinen ziemlich jedes Lösungsmittel für einen Körper, der überhaupt krystallisiert, für ihn zugleich Krystallisationsmittel ist, so ist deswegen die Auswahl des geeignetsten immer näherer Überlegung wert. Namentlich, wenn es sich um die Reinigung von Körpern auf diesem Wege, wie das ja meist der Fall ist, handelt, kann ein Lösungsmittel weit schneller als ein anderes oder womöglich überhaupt nur eins zum Ziele führen.

Es giebt eben Fälle, wo Körper nur aus bestimmten Lösungsmitteln krystallisieren, aus anderen sich amorph und womöglich gar gallertartig ausscheiden. Hierfür sei folgendes Beispiel, welches Pawlewski[1] beobachtet hat, mitgeteilt.

Eine einprozentige Lösung von Paraffin in Benzol, bei 20° erhalten, erstarrt um 5—7° abgekühlt, zu einer gleichmäfsigen Gallerte, die sich aus den Gefäfsen nicht herausgiefsen läfst. Eine 2,2 prozentige Lösung in Benzol giebt beim Abkühlen eine so dicke Gallerte, dafs sie einige Gramm Gewicht aushalten kann, ohne den Zusammenhang zu verlieren. Ähnlich verhalten sich die Lösungen in p-Xylol. Die Lösung von 3,53 g Paraffin in 100 g Chloroform bei 25—27° giebt beim Abkühlen bis 18° eine so konsistente Gallerte, dafs sie 300 g Gewicht verträgt, ohne dafs die Masse zusammengedrückt wird. Das hier ausgeschiedene Paraffin ist stark geschwollen, ähnlich der gekochten Stärke. Fast ebenso verhält sich auch Paraffin in Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Terpentin. Am charakteristischsten jedoch verhält sich Paraffin dem Äther gegenüber. Dünne mit Hilfe eines Rasiermessers erhaltene Späne von Paraffin zerfallen nach dem Übergiefsen mit Äther und Mischen zu einem feinen Pulver, wobei ein Teil des Paraffins in Lösung übergeht. Nach 12—20 stündigem Stehen der Lösung und Abkühlung nur um 2° scheidet sich das Paraffin in Form stark geschwollener Flocken aus, dem Schleim oder einer Gallerte ganz ähnlich. Beim Ausscheiden des Paraffins aus den angeführten Lösungen kann man weder mit freiem Auge noch unter dem Mikroskop eine Spur von irgend einer Krystallisation bemerken. Anders jedoch verhält sich Paraffin der Essigsäure gegenüber. Diese Lösungen, ob gesättigt oder ungesättigt, scheiden bei der Abkühlung das Paraffin stets in Gestalt kleiner Schuppen oder Blättchen, die sich vollkommen vom Lösungsmittel trennen, ab. In diesem Falle konnte Pawlewski in keiner Weise eine Gallerte erhalten. Selbst kochende essigsaure Lösungen scheiden beim Abkühlen das Paraffin in Schuppen aus.

Ein entsprechendes Verhalten anderer Körper verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber beobachtete Paterno.[2]

Näheres über einzelne Krystallisationsmittel.

Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure.

Hat man Substanzen aus Wasser umzukrystallisieren, auf die der Sauerstoff der Luft wirkt, die durch diesen z. B. gefärbt werden, wie es bei vielen Aminen der Fall ist, so setzt man dem Wasser etwas Schwefelwasserstoff zu.

[1] *B.* 23. 327. — [2] Gaz. chim. ital. 1889. 1.

Krystallwasser findet sich in den verschiedensten Verhältnissen, zu $^1/_6$ Molekül bei einzelnen Kohlehydraten, zu $^2/_3$ Molekülen beim Phenyldihydro-β-naphtotriazin[1] u. s. w. Solches Krystallwasser wird manchmal außerordentlich festgehalten, so verliert das Bariumsalz einer Acridonsulfosäure seine $1^1/_2$ Moleküle davon erst bei 220°.[2]

Sehr merkwürdig hinsichtlich des Krystallwassers ist auch das Verhalten der Citronensäure.[3] Dampft man nach Witter ihre Lösung ein, bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist, so krystallisiert wasserfreie Säure beim Erkalten aus, die beim Umkrystallisieren auch aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei anschießt. Bringt man in die Lösung jedoch einen Krystall der gewöhnlichen krystallwasserhaltigen Citronensäure, so erhält man jetzt ein wasserhaltiges Präparat. Diese seltene Eigenschaft bleibt auch in den Bleisalzen erhalten, wie das Verhalten der aus ihnen wieder abgeschiedenen Säure beweist.

Heiße Salzsäure zeigt sich sehr brauchbar, weil sie, während sie das krystallisierende Hauptmaterial löst, viele Harze ungelöst läßt. So krystallisiert man aus ihr das rohe Paranitrophenol um, wobei alle die Harze, die ihm von der Darstellung her anhaften, ungelöst zurückbleiben, ebenso verhält es sich mit dem Metabromnitrophenol,[4] und dem Py-1,3-Dioxychinolin u. s. w.[5]

Konzentrierte Schwefelsäure vermag da auszuhelfen, wo vielleicht alle anderen Krystallisationsmittel versagen. Bayer[6] erhielt z. B. mit ihrer Hilfe die Bichlorhydurilsäure in krystallisierter Form, als er sie in der konzen- Säure löste und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder ausfällte. Manche Sulfosäuren, die aus Wasser nur in Form von Harzen sich ausscheiden, krystallisieren mit Leichtigkeit aus verdünnter Schwefelsäure, wie es z. B. Lönnies[7] bei der γ-Sulfoisophtalsäure beobachtete.

Aceton. Äther.

Aceton ist als Krystallisationsmittel wohl ebenso brauchbar wie der so viel verwendete Äther. Aus ihm lassen sich durch Wasserzusatz aber gelöste Substanzen ausspritzen bezw. kann man Aceton mit Wasser mischen, und so seine lösende Kraft in Rücksicht auf das umzukrystallisierende Material leicht modifizieren. Durch diese Eigenschaft ist es sogar dem Äther überlegen. Cholalsäure[8] vermag ein Molekül von ihm als Krystallaceton zu binden.

Der käufliche Äther reagiert gewöhnlich sauer.[9] Seine Reinigung geschieht einfach durch Schütteln mit Natronlauge. Der von dieser wieder abgehobene Äther wird hierauf noch einmal mit Wasser geschüttelt. Prüft man ihn nach langer Zeit wieder, so finden sich aber neuerdings Spuren Säuren in ihm.

---

[1] *B.* 24. 1003. — [2] *B.* 25. 1981. — [3] *B.* 25. 1159. — [4] *B.* 25. 552.
[5] *Ann.* 127. 26. — [6] *Ann.* 127. 26. — [7] *B.* 13. 704. — [8] *B.* 19. 373.
[9] *B.* 24. 1491.

Absoluten Äther stellt man aus dem käuflichen Produkt seit langem so dar, dafs man letzteres, nachdem man aus ihm, wenn es nötig sein sollte, durch Waschen mit Wasser den Alkohol entfernt hat, mit Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd entwässert und nach dieser Behandlung noch einige Zeit mit zu Scheiben zerschnittenem Natrium am Rückflufskühler kocht. Nach Squibbs[1] wird Äther auch allein schon durch wochenlanges Stehen mit Chlorcalcium wasserfrei.

Die altgewohnte Verwendung des Natriums für diesen Zweck, selbst wenn es in sehr dünne Scheiben zerschnitten ist, wobei doch immer nur deren Oberflächen zur Geltung kommen, weil sie sich mit einer weifsen Schicht überziehen, die die Ausnutzung der unterliegenden Teile unmöglich macht, wird weit übertroffen durch Benutzung der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium. Sie ist uns schon bei den neueren Thermometern für hohe Temperaturen begegnet. Verfasser[2] hatte sich gelegentlich einer anderen Arbeit viel mit dem Gegenstande zu beschäftigen, und ist dabei zu folgender Trockenmethode gekommen.

Drückt man etwa 2 Teile Kalium und 1 Teil Natrium in einem Porzellanschälchen unter erwärmtem Petroleum zusammen, so erhält man schon die flüssige Legierung. Natrium und Kalium[3] vereinigen sich nämlich leicht zu Legierungen, welche bei 0,33 bis zu 10 T. Kalium auf 1 Teil Natrium noch bei 0^0 flüssig, bei zuviel Natrum spröde und krystallinisch sind. Die durch Erhitzen von 10 T. Natrium und 16 T. Kalium unter Steinöl erhaltene Legierung ist quecksilberähnlich, und wird bei 8^0 breiartig. In allen diesen Legierungen oxydiert sich vorzugsweise das Kalium. Giefst man die Legierung in den mit Chlorcalcium vorgetrockneten Äther, und bringt ihn am Rückflufskühler zum Sieden, so schwimmt sie, im Gegensatz zum untersinkenden Natriummetall, als Metallkugel auf ihm, und bleibt völlig blank, indem sich die entstehenden Kalium- bezw. Natriumverbindungen an den Wänden absetzen. So genügt denn im Gegensatz zum grofsen Bedarf an Natriumscheiben ganz wenig dieser Legierung zu seiner völligen Trocknung, indem sie sich im Äther aufzehrt.

Einen etwaigen Wassergehalt im für trocken gehaltenen Äther, der über die letzten Spuren hinausgeht, erkennt man an der Trübung, die eintritt, wenn man ihn mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff mischt, einen Alkoholgehalt daran, dafs er sich beim Schütteln mit Anilinviolett färbt, was von Alkohol freier Äther nicht thut.

Nef[4] nimmt an, dafs mit Natrium getrockneter Äther niemals ganz wasserfrei wird, weil, wenn man nach der Destillation frische Natriumscheiben in ihn giebt, er ja stets wieder etwas Gas entwickelt. Vielleicht zeigt über Phosphorpentoxyd mit allen Kautelen destillierter Äther diese Eigenschaft nicht, doch ist darüber nichts bekannt. Immerhin sollte man deshalb, wenn es sich darum handelt festzustellen, ob Natrium überhaupt auf eine gelöste Verbindung einwirkt oder nicht, statt des Äthers lieber als Lösungsmittel trocknes Benzol oder Petroläther wählen. Bei ihnen ist man davor gesichert, dafs selbst eine noch so geringe Gasentwicklung vom Lösungsmittel statt von der gelösten Substanz verursacht wird.

---

[1] *B.* 18. *R.* 177. — [2] *Ann.* 284. 222.
[3] Gmelin-Kraut, *Handb. d. Chem.* Heidelbg. 1886. S. 225. — [4] *Ann.* 287. 332.

Ätherische Lösungen, aus denen man krystallographisch bestimmbare Krystalle gewinnen will, thut man gut, wenn man nicht von vornherein wasserfreien Äther angewandt hat, vor dem Verdunstenlassen mit Chlorcalcium zu trocknen. Sonst haftet an den herausgenommenen Krystallen, wenn der ihnen noch anhaftende Rest des Äthers selbst im Exsiccator verdunstet, nach dessen Verdunsten das in jenem gelöst gewesene Wasser, das ihre spiegelnden Flächen blind, also zu Messungen untauglich zu machen pflegt.

Weiter sei erwähnt, dafs Äther manche Körper aus Wasser auszukrystallisieren veranlafst, wenn man ihre Lösung mit ihm überschichtet. So erhält man die Glykocholsäure aus der Rindergalle der Tübinger Gegend[1] — die anderer Gegenden ist zu arm an ihr,[2] eine jener seltenen Erscheinungen, wo sich das Futter von so grofser physiologischer Bedeutung erweist, — nach mehrtägigem Warten mühelos in Krystallen, wenn man diese Galle in einem Cylinder mit etwas Äther übergiefst und auf je 20 ccm derselben 1 ccm konzentrierter reiner Salzsäure hinzugiebt. Ihre Darstellung aus Galle, welche anderen Gegenden entstammt, ist dagegen eine höchst umständliche Arbeit.[3]

Äther scheidet sich, wenn auch nicht grade häufig als Krystalläther mit aus. So erhielten Fischer und Ziegler[4] Krystalle des Pseudoleukanilins, welche Krystalläther enthielten, und Fischer und Hepp[5] beobachteten, dafs das Magdalarot beim Umkrystallisieren aus absolutem Äther in Krystallen anschiefst, die nach dem Trocknen im Vakuum Zahlen geben, die auf die Formel $C_{30}H_{20}N_4 + 1^1/_2$ Mol. Äther passen. Dieser Äther entweicht beim Erhitzen im Xylolbade, worauf der Rückstand der Formel $C_{30}H_{20}N_4$ entspricht.

Es mag noch darauf hingewiesen sein, dafs bei der Destillation von Äther an und für sich schon Explosionen vorgekommen sind, und dafs diese zumeist einem abnorm hohen Gehalt desselben an Wasserstoffsuperoxyd oder gar Äthylhyperoxyd[6] zugeschrieben werden. Solche Explosionen sind aber auch beim Verdunsten der letzten Reste von Äther in einer offenen Schale bei etwa 60°, die das mit seiner Hilfe Extrahierte enthielten, beobachtet worden. Sehr ausführliches hierüber hat Schär[7] mitgeteilt. Eine Vorprüfung zur Entscheidung der Frage, ob Äther zu Explosionen Veranlassung geben kann oder nicht, ist nicht bekannt.

Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol.

Das aufser Wasser am meisten angewendete Krystallisationsmittel ist der Äthylalkohol, wozu seine bequeme Zugänglichkeit und sein billiger Preis wohl von immerher beigetragen haben.

Da aber der Methylalkohol im grofsen Ganzen auf der Mittelstufe zwischen dem Wasser und dem Äthylalkohol steht, ist gerade er in vieler Beziehung weit brauchbarer als letzterer. Hierüber hat Lobry de Bruyn[8]

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 25. 97. — [2] *M. Ch.* 3. 335. — [3] *Ann.* 65. 7. — [4] *B.* 13. 673.
[5] *Ann.* 286. 235. — [6] *B.* 25. *R.* 745. — [7] *Ar.* 1887. 623, siehe auch *B.* 28. 2858.
[8] *Z. P.* 10. 782 und *B.* 26. 268.

Ausführliches mitgeteilt, wovon alles Wichtige zu kennen in vielen Fällen sich nützlich erweisen wird.

Methylalkohol löst gasförmiges Ammoniak in höherem Grade als Äthylalkohol. Eine gesättigte Lösung des ersteren enthält bei 0° 29,3%, bei 17° 20,8%, während letzterer nur 19,7 bezw. 12,6% aufnimmt.

Methylalkohol löst 4,9% Cyankalium, 16,5% Jodkalium, 44,2% Cyanquecksilber; absoluter Äthylalkohol 0,875% Cyankalium, 1,75% Jodkalium und 10,1% Cyanquecksilber.

Das Weitere hierüber finden wir hernach im Abschnitt „Lösungs- und Verdünnungsmittel". Hier haben wir dieses Wenige angeführt, um schon an dieser Stelle in Kürze auf den Wert des Methylalkohols nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch für Krystallisationszwecke hinzuweisen.

Da der Handelsalkohol nur 96%ig ist, kommt man häufig in die Lage, sich absoluten Alkohol selbst herstellen zu müssen. Zu seiner Herstellung finden folgende Methoden Verwendung:

1. Man läfst den Alkohol etwa 2 Tage[1] mit viel Ätzkalk[2] in der Kälte stehen und destilliert ihn ab. In diesem Falle zerfällt der Kalk scheinbar wenig, der übergehende Alkohol ist aber unter Fortlassung der ersten und letzten Anteile des Destillats[3] so sehr von Wasser befreit, dafs Kaliumpermanganat ihn nicht mehr rot, sondern kaum mehr bräunlich färbt.

2. Man erhitzt den käuflichen Alkohol mit Ätzkalk, dessen Stücke den Spiegel des Alkohols überragen müssen, auf dem Wasserbade, während ½—1 Stunde unter Rückflufs zum Sieden; alsdann kehrt man den Kühler um und destilliert den nunmehr absoluten Alkohol ab. Hierbei zerfällt der Kalk bei der Hydratbildung zu Pulver und die damit plötzlich frei werdende Wärme pflegt ein solches Aufkochen des Alkohols zu veranlassen, dafs er teilweise aus dem Kühler geschleudert wird, wenn das Gefäfs zu reichlich mit ihm gefüllt ist.

Enthält der Alkohol mehr als 5% Wasser, so mufs man ihn zwei- oder mehrmals derselben Behandlung unterwerfen.[4] Ist er sehr wasserhaltig, so füllt man bei der ersten Kochung den Alkohol nur zur Hälfte mit Kalk, weil sonst das Gefäfs durch dessen rasche Hydratisierung auseinander getrieben werden kann.

Ganz vorzüglich eignet sich auch zur Darstellung des absoluten Alkohols der Ätzbaryt.[5] Sobald nämlich die überstehende Flüssigkeit gelb geworden, hat der Alkohol die letzten Anteile Wasser verloren. Man mufs Ätzbaryt durch Zersetzen des salpetersauren Salzes bei allmählich gesteigerter Hitze darstellen, da Barythydrat selbst bei heftigem Glühen nichts von seinem Wasser verliert, und auch Bariumkarbonat sehr schwer durch Hitze spaltbar ist.

---

[1] *Z. Ch.* 1865. 260. — [2] *Soubeiran Ann.* 30. 356.

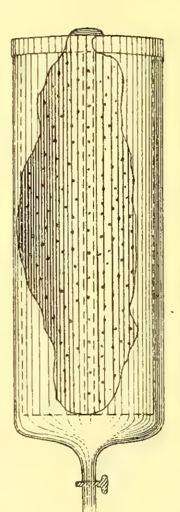
[3] Das Fortlassen der ersten Anteile ist an und für sich verständlich; auch mufs es erfolgen, weil, wie Soubeiran (*Ann.* 30. 360) bereits gezeigt hat, selbst aus fast absolutem Alkohol zuerst ein wasserreicheres Produkt überdestilliert, und auf die letzten Anteile mufs man verzichten, weil, wie Mendelejeff nachgewiesen hat (*Z. Ch.* 1865. 210), bei der erhöhten Temperatur der absolute Alkohol schliefslich wiederum dem Kalkhydrat Wasser entzieht.

[4] *Ann.* 160. 249. — [5] *J. B.* 1862. 392.

Setzt man dem zu entwässernden Alkohol aufser dem meist verwendeten Kalk nach einigem Stehen noch eine kleine Menge Ätzbaryt zu, so kann man an der eintretenden Gelbfärbung schon beim weiteren Stehen in der Kälte erkennen, dafs der Punkt der völligen Entwässerung des Alkohols eingetreten ist.

Natrium und Natriumamalgam eignen sich nicht zum Entwässern, weil die Destillate sich nach MENDELEJEFF[1] als natrium- und quecksilberhaltig erweisen.

Die Menge Kalk, welche zur Entwässerung von Alkohol in die Glaskolben gegeben werden mufs, ist nach dem Abdestillieren des absolut gewordenen, infolge ihres Zerfalls erfahrungsgemäfs so schwer aus diesen wieder zu entfernen, dafs der gröfste Teil von ihnen hierbei zerbricht. Verfasser vermeidet diesen Übelstand im Anschlufs an die Untersuchungen von SQUIBBS[2] in folgender Weise. Aus diesen geht hervor, dafs sich Alkohol nach keiner Methode im Laboratorium so vollständig entwässern läfst, wie es im grofsen erreicht wird, wo er langsam durch gebrannten Kalk in der Kälte filtriert. Ein so hergestellter Alkohol hat nach SQUIBBS ein geringeres spezifisches Gewicht, als jemals nach einer anderen Methode erreicht werden konnte.


Fig. 71. Apparat zur Herstellung von absolutem Alkohol.

Ein cylindrisches, mehr hohes als weites Gefäfs von ca. 20 l Inhalt, das unten mit einem Hahn versehen ist, enthält einen siebartig durchlöcherten Einsatz von fast gleicher Höhe wie der Cylinder. In der Mitte des Einsatzes ist noch ein Rohr fast von der Höhe des Apparats befestigt. Nachdem er mit Ätzkalk gefüllt, wird auf diesen so viel Alkohol, als Platz hat, gegossen, den man nach 8—14 Tagen durch den unteren Hahn als absolut abzapft. Derselbe Kalk kann zu 3—4 Operationen dienen, indem jedesmal von ihm, der etwas zusammensinkt, nachgefüllt wird. Den feinen Kalkschlamm, der den Hahn verstopft, stöfst man mittels eines durch das Mittelrohr geführten Drahtes hinunter, wenn man dem Apparat absoluten Alkohol entnehmen will. Der ganze Apparat wird an der Wand aufgehängt. Am besten hält man ihn stets mit Kalk und Alkohol gefüllt; die Entleerung des verbrauchten Kalkes wird durch Herausheben des Einsatzes, der zu dem Zwecke mit einem Handgriff versehen ist, bewirkt. Der Apparat bewährt sich nunmehr seit 12 Jahren, und hat bisher auch keine Reparatur erfordert.

Alkohol löst aufserordentlich wenig Kalk. SMITH[3] giebt an, dafs 50 ccm vom Kalkbodensatz abgeheberter Alkohol nach dem Filtrieren weniger als 0,0005 g Rückstand lassen, so dafs Filtrieren des auf obige Art dargestellten Alkohols zu seiner Reinigung für viele Zwecke, z. B. zum Einlegen von Präparaten für medizinische Zwecke genügen wird. Destilliert man ihn, so zeigt er über 99,9 $^0/_0$.

Vor einigen Jahren haben nun WISLICENUS und KAUFMANN[4] im Alu-

[1] *Z. Ch.* 1865. 260. — [2] *Z. A.* 1887. 94. — [3] *Ar.* 1876. 356. — [4] *B.* 28. 1325.

miniumamalgam ein neues Mittel zur völligen Entwässerung des Alkohols aufgefunden. Das Aluminiumamalgam ist von ihnen als ein Reduktionsmittel mit ganz besonderen Eigenschaften erkannt worden, worüber wir Ausführliches im Abschnitt „Reduzieren" finden. Bei dieser Gelegenheit entdeckten sie auch seine Brauchbarkeit für diesen Zweck.

Die Bereitung des Amalgams nimmt nur wenige Minuten in Anspruch und erfolgt nach ihnen so: Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwickelung angeätzt und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült. Auf das angeätzte, noch schwach mit Natronlauge benetzte Metall läſst man nun eine etwa $^1/_2$ prozentige Sublimatlösung ca. 1—2 Minuten lang einwirken. Diese gesamten Operationen wiederholt man in Kürze, um dadurch zunächst den nun auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült dann gut und schnell nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt, wenn nötig die präparierte Masse unter leicht siedendem Petroläther auf. Die letzten Spuren von Wasser haften sehr fest daran und diese können nach kurzer Zeit eine so heftige Reaktion bewirken, daſs der Petroläther ins Sieden gerät.

Mit Alkohol reagiert das in seinem Verhalten gegen Wasser den Alkalimetallen ähnliche, auf diesem Wege „aktivierte" Aluminium absolut nicht, wohl aber schon mit geringsten Spuren in Alkohol enthaltenen Wassers. Der sogenannte absolute Alkohol giebt noch reichliche Wasserstoffentwickelung mit ihm. Infolgedessen ist amalgamiertes Aluminium ein ebenso elegantes Mittel zur vollständigen Entwässerung des Alkohols, wie Natrium es für Äther ist.

Im Anschluſs daran mag bemerkt werden, daſs selbst derartig getrockneter und hernach destillierter Alkohol, auch wenn er frei von Wasser, deswegen doch nicht absolut rein ist. Denn mit ihm hergestellte alkoholische Kalilauge färbt sich allmählich braun, während gut gereinigter Alkohol diese Eigenschaft nicht zeigt. Nach Waller[1] kommt man zu diesem folgender Art: Man schüttelt den zu reinigenden absoluten Alkohol mit gepulvertem Kaliumpermanganat, bis er eine deutliche Färbung annimmt, und läſst einige Stunden stehen, bis sich das Permanganat zersetzt und braunes Manganoxyd abgeschieden hat. Hierauf wird ein wenig gefälltes Calciumkarbonat zugegeben, und er aus einem mit einem Kolonnenapparat versehenen Kolben so destilliert, daſs etwa 50 ccm in 20 Minuten übergehen. Von dem Destillat kocht man wiederholt 10 ccm mit 1 ccm starker sirupöser Kalilauge und läſst sodann 20 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein, so wird der weiter übergehende Alkohol zum Gebrauche aufgefangen, wobei man indes nicht bis zur völligen Trockne destilliert.

Der so gereinigte Alkohol ist völlig neutral und als Lösungsmittel für kaustische Alkalien oder Silbernitrat sehr geeignet. Die Lösungen bleiben selbst nach dem Kochen oder unbegrenzt langem Stehen so farblos wie destilliertes Wasser, wie des Verfassers Versuche bestätigen.

Nebenbei sei bemerkt, daſs nach Vincent und Delachanel[2] der oben erwähnte Ätzbaryt nicht für das Entwässern aller Alkohole geeignet ist. Allylalkohol giebt damit die Verbindung $2\ C_3H_6O . BaO$. Hübner und Lellmann verfuhren deshalb so,

---

[1] *Ch. Z.* 1890. 23. — [2] *Cr.* 90. 1360.

dafs sie diesen mit dem drei- bis vierfachen Volumen Chloroform verdünnten und nunmehr mit Chlorcalcium trockneten (?).

Schon RAIMUNDUS LULLUS hat übrigens Alkohol mit Pottasche zu entwässern gesucht, ein Mittel, das aber für Alkohole zu schwach ist. So hat TORNÖE[1] gezeigt, dafs wässriger Allylalkohol, der so lange mit geglühter Pottasche in Berührung gewesen ist, bis ihm diese kein Wasser mehr entzieht, doch noch verhältnismäfsig viel von ihm enthält.

Das Arbeiten mit Äthylalkohol wird sich im allgemeinen ganz wie mit Wasser oder sonst einem Lösungsmittel gestalten. Man wird ihn auch mit Wasser gemischt verwenden, oder so verfahren, dafs man die betreffende Substanz in 96 % Alkohol löst, eventuell filtriert, und dann zum Filtrat so viel fast siedendes Wasser setzt, bis sich eine Trübung zeigt, worauf man im Wasserbade, in welchem man die alkoholische Lösung erwärmte, erkalten läfst. Man thut nämlich stets gut, alkoholische Lösungen statt auf freiem Feuer im Wasserbade zu erwärmen. Auf dem Wasserbade dauert es wohl bedeutend länger, bis der Alkohol überhaupt ins Sieden gerät, aber über freiem Feuer riskiert man das Aufbrennen und den Verlust der Substanz.

Einzelne Körper sind in heifsem und selbst verdünntem kalten Alkohol ziemlich gleich löslich, im Wasser aber unlöslich. Man kann sie dann oft so krystallisiert gewinnen, dafs man die stark mit Wasser versetzte alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eindampft, bis sie sich hier aus Mangel an Alkohol zu trüben beginnt, worauf man beim Erkalten Krystalle erhält. Manchmal darf nur Alkohol von ganz bestimmter Stärke angewandt werden. So krystallisiert nach KILIANI[2] das Digitonin mit gröfster Leichtigkeit aus 85prozentigem Alkohol, während es sich aus stärkerem nur amorph, aus schwächerem weniger vollständig und ebenfalls zumeist amorph abscheidet.

Sogar noch vorsichtiger scheint man nach HERZFELD[3] bei der Krystallisation der Maltose verfahren zu müssen. Sie geht nämlich weit leichter von statten, wenn man die Lösung in heifsem 80—85 %igem Alkohol einige Zeit in der Kälte im verschlossenem Gefäfs stehen und dann erst den Alkohol verdunsten läfst. Es mag das daran liegen, dafs die Maltose beim Erhitzen in eine zerfliefsliche Hydratform übergeht, welche sich erst bei längerem Stehen in der Kälte wieder in ihr Anhydrid verwandelt.

Beim choleinsauren Barium liegt, wie MYLIUS[4] gefunden, der merkwürdige Fall vor, dafs es in absolutem Alkohol sowie in Wasser unlöslich ist, sich in verdünntem Alkohol aber mit grofser Leichtigkeit löst.

Manche organisch sauren Natriumsalze sind nur so krystallisiert zu erhalten, dafs man sie in absolutem Alkohol löst und die Lösung mit Äther fällt, worauf der Niederschlag im Laufe mehrerer Tage krystallinisch wird. Auf diese Art kommt man z. B., wie PLATNER[5] zuerst gefunden, zur sogenannten krystallisierten Galle, bekanntlich ein Gemisch von tauro- und glycocholsaurem Natrium.

Auch mit Hilfe eines Gemisches von Wasser, Alkohol und Äther kann man viele Körper, die sich gern amorph ausscheiden, krystallisiert erhalten, eine Methode, die weniger in Benutzung ist, als sie es verdient. PARTHEIL[6] z. B. stellte das bromwasserstoffsaure Cytisin aus der konzentrierten wässrigen Lösung der Base durch Neutralisieren mit 25prozentiger

---

[1] *B.* 24. 2671. — [2] *B.* 24. 339 u. *Ar.* 1893. 461. — [3] *B.* 12. 2120.
[4] *B.* 20. 1970. — [5] *J. pr. Ch.* 11. 129. — [6] *B.* 24. 636.

Bromwasserstoffsäure dar, und erhielt es aus dieser Flüssigkeit in Krystallen durch Zugabe von absolutem Alkohol und Überschichten mit Äther. Fügt man nach BAYER[1] zu einer alkoholischen Lösung von Cholalsäure Wasser bis zur bleibenden Trübung und gieſst noch etwas Äther darauf, so krystallisiert sie in Drusen aus.

Es kommt auch vor, daſs angesäuerter Alkohol dem neutralen vorzuziehen ist. Man bedient sich für diesen Zweck einiger Tropfen Eisessig u. s. w. So galt das Koffeinsulfat für eine schwer darstellbare Verbindung, bis BIEDERMANN[2] fand, daſs die Gewinnung dieses Salzes in krystallisierter Form mit überraschender Leichtigkeit gelingt, wenn man das Alkaloid in etwa der zehnfachen Menge heiſsen Alkohols, welcher mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt ist, auflöst und hernach die Lösung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen läſst.

Ebenso findet ammoniakhaltiger Alkohol Verwendung, so ist er nach HOFMEISTER[3] das beste Mittel zum Umkrystallisieren vieler Amidosäuren wie das Leucins (Amidocapronsäure) Tyrosins (Amidohydroparacumarsäure). Doch wird man bei starken Amidosäuren leicht Ammoniumsalze erhalten können.

Nach NENCKI[4] kann das Parahämoglobin nur so in Krystallen erhalten werden, daſs man es mit absolutem Alkohol, der bei 0^0 mit Ammoniak gesättigt ist, in einer verschlossenen Flasche schüttelt und dann die Lösung in eine flache Schale filtriert, so daſs Alkohol und Ammoniak sich rasch verflüchtigen können. Es setzt sich dann am Boden ein Teil des Parahämoglobins als schwerer krystallinischer Niederschlag ab, während der Rest durch Berührung mit Luft zu Eiweiſs und Hämatin oxydiert wird.

Selten esterifizieren sich organische Säuren bereits teilweise beim Kochen mit Alkohol. Als Gewinnungsmethode für Ester kommt das nicht viel in Betracht, nur stöſst man manchmal auf diese Erscheinung beim Umkrystallisieren von Säuren aus ihm. So verschwinden z. B. scheinbar sehr groſse Quantitäten Cholalsäure in den alkoholischen Mutterlaugen, die man reichlich bei ihrem Umkrystallisieren erhält. Sie gehen eben in den nicht mehr auskrystallisierenden Äthylester über, wie Verfasser[5] gezeigt hat. Trifft man auf Säuren mit derartigen Eigenschaften, so verwendet man zum Umkrystallisieren Aceton, Benzol u. s. w., womit dieser Übelstand fortfällt. Es giebt namentlich zu groſsen Irrtümern bei Elementaranalysen Veranlassung, wenn der Ester hernach mit der Säure zusammen auskrystallisiert, wodurch deren Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden werden muſs, was wieder zur Berechnung falscher Formeln für die analysierten Säuren führt, wie es z. B. bei der Dehydrocholsäure[6] vorgekommen ist. Die Beimischung von etwas Ester zur Säure nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erkennt man daran, daſs das Wiederauskrystallisierte, obgleich es eine reine Säure sein soll, sich nicht mehr vollständig in Natriumkarbonatlösung löst.

GRAHAM hat zuerst beobachtet, daſs Krystalle nicht nur Krystallwasser, sondern auch Krystallalkohol einschlieſsen können. Im Laufe der Zeit hat man dann weiter gefunden, daſs so ziemlich jedes Krystallisationsmittel mit in die sich aus ihm ausscheidenden Krystalle in molekularer Menge eintreten

---

[1] *Z.* 3. 303. — [2] *Ar.* 1883. 181. — [3] *Ann.* 189. 16. — [4] *A. Pth.* 20. 338.
[5] *Z.* 16. 497. — [6] *B.* 25. 805 und *B.* 14. 72.

kann. Beim Äther haben wir bereits solche Fälle kennen gelernt, die sich bei den weiter zu besprechenden Krystallisationsmitteln sehr häufen werden. So wenig das heute auffällig erscheint, so grofs war das Aufsehen bei den Zeitgenossen GRAHAMS, die die Beobachtung zum Teil sogar anfangs für falsch erklärten. Es kommen aber nicht nur Krystalle mit Krystallalkohol vor, wie z. B. die Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$, sondern HESSE hat in einem Nebenalkaloid des Chinins, dem Conchairamin[1] $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$, einen Körper aufgefunden, welcher ein Molekül Krystallalkohol und ein Molekül Krystallwasser gleichzeitig einschliefst. LIEBERMANN und CYBULSKI[2] fanden andererseits, dafs Hygrinsäure auch aus Äther-Alkohol umkrystallisiert, ihr Molekül Krystallwasser behält, ja letzteres leicht aus der Luft wieder aufnimmt.

Nach WYROBOW[3] krystallisirt das bromwasserstoffsaure Cinchonidin aus absolutem Alkohol in der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O . HBr + {}^1/_3 H_2O + {}^1/_4 C_2H_6O$ aus, kommen also in diesen aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystallen auf je 12 Moleküle Salz 4 Moleküle Wasser und 3 Moleküle Äthylalkohol. Aber vielleicht läfst sich das auch ganz auf Alkohol berechnen, da doch $^1/_3$ Molekül H_2O gleich 6 ziemlich genau gleich $^1/_8$ Molekül C_2H_6O (46) ist.

Methylalkohol kann natürlich ebenfalls zum Umkrystallisieren vieler Substanzen dienen. ERDMANN[4] benutzte zum Umkrystallisieren von Nitrokatadichlornaphtalin ein Gemisch von Methylalkohol und Glycerin, nachdem ihm dessen Trennung von seinen Isomeren aus anderen Lösungsmitteln nicht gelingen wollte.

Auch Methylalkohol tritt wie Äthylalkohol in Krystalle ein, und so erhielt WYROBOW Krystalle von bromwasserstoffsaurem Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O . HBr + CH_3 . OH$, welche 1 Molekül Methylalkohol einschlossen. Auch das salzsaure Salz[5] des Narceïns krystallisiert mit einem Molekül Methylalkohol $C_{23}H_{27}NO_8 . HCl + CH_3 . OH$.

Auch Allylalkohol verhält sich dementsprechend, so krystallisiert Cholalsäure[6] $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_6O$ mit einem Molekül von ihm.

Amylalkohol (s. auch S. 12) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für sonst kaum krystallisiert zu erhaltende Verbindungen. So löste NIEMENTOWSKY[7] das in allem schwer lösliche m-Methyl-o-Uramidobenzoyl in ihm, worauf es beim Erkalten in Nadeln wieder ausfiel.

Nach NENCKI[8] krystallisiert das aus den roten Blutkörperchen darstellbare salzsaure Hämin mit einem Molekül Krystall-Amylalkohol $(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3) + C_5H_{12}O$, während die Krystalle nach KÜSTER[9] nur halb so viel Amylalkohol einschliefsen.

Benzol. Chloroform. Eisessig.

Wie LIEBERMANN und SEYEWETZ[10] gezeigt haben, enthält das Handelsbenzol (Siedepunkt 80—82°) etwa 0,2 bis 0,3 % Schwefelkohlenstoff, welcher beim Arbeiten mit gewissen Substanzen recht bedenkliche Nebenreaktionen

---

[1] *Ann.* 225. 247. — [2] *B.* 28. 581. — [3] *Ann. Ch. Ph.* (7) 1. 45. — [4] *Ann.* 275. 258. [5] *D. R.-P.* 71797. — [6] *B.* 19. 373. — [7] *J. pr. Ch.* 148. 22. — [8] *A. Pth.* 20. 328. [9] *B.* 27. 573. — [10] *B.* 24. 788.

bedingen kann. Man entfernt ihn wohl am besten durch Abdestillieren des mit gesättigter alkoholischer Kalilauge gut durchgeschüttelten Benzols, welche jenen in das nicht flüchtige xanthogensaure Kalium überführt.

Nach HALLER und MICHEL[1] soll man das Benzol zur Entfernung des Thiophens mit 0,5—1 % Aluminiumchlorid erhitzen, es dann mit Soda waschen und destillieren. So gereinigtes Benzol giebt nicht die sogenannte Isatinreaktion, auch tritt beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Schwärzung ein.

Das Benzol vermag als Krystallbenzol in Verbindungen einzutreten und kann in diesen sehr fest gebunden sein. So fand THRULAR,[2] dafs Thio-p-tolylharnstoff seine 3 Moleküle Krystallbenzol noch nach vierstündigem Erhitzen auf 100—110° nicht ganz verloren hatte. LIEBERMANN und LIMPACH[3] hatten ψ-Tropin aus Benzol umkrystallisiert und suchten durch Erwärmen auf 70° einen etwaigen Krystallbenzolgehalt zu ermitteln. Da aber das Gewicht infolge fortgesetzter Verflüchtigung von ψ-Tropin überhaupt nicht konstant wurde, überzeugten sie sich schliefslich von der Abwesenheit des Krystallbenzols durch eine an frischen Krystallen vorgenommene Stickstoffbestimmung. KISHNER[4] teilt mit, dafs Triphenylmethan Benzol derartig bindet, dass es dieses aus einer erwärmten Lösung, die etwas Benzol enthält, beim Auskrystallisieren völlig fortnimmt, was er dann weiter dazu benutzte, um aus Hexahydrobenzol die letzten Anteile Benzol zu entfernen.

Die grofse Ähnlichkeit zwischen Benzol und Thiophen veranlafste LIEBERMANN[5] Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ und ähnliche Körper auch aus letzterem umzukrystallisieren. Die Triphenylmethankrystalle $CH.(C_6H_5)_3 + C_4H_4S$ schliefsen dann ein Molekül von ihm als Krystallthiophen ein. Sie verwittern bald an der Luft.

Vom Chloroform wäre zu erwähnen, dafs das Handelschloroform öfters etwas Alkohol enthält. Um es von ihm zu befreien, schüttelt man es entweder mit Wasser, oder läfst es längere Zeit mit Chlorcalcium stehen, dafs dann den Alkohol bindet und zugleich entwässernd wirkt.

Krystallchloroform gehört zu den nicht seltenen Erscheinungen. Aber Chloroform ist wohl bis jetzt die einzige Flüssigkeit, die man, in Form von Krystallchloroform in den chemisch reinen Zustand übergeführt hat, welches Verfahren selbst technisch verwertbar ist. Die von ANSCHÜTZ[6] herrührende Methode beruht darauf, dafs das Salicylid mit dem Chloroform als $C_{32}H_{34}O + 2CHCl_3$ auskrystallisiert. Da nun keine der Verunreinigungen des Chloroforms in die Krystalle, die 33,24 Proz. Chloroform enthalten, mit übergeht, ist es, wenn man es hernach aus ihnen abdestilliert, sogleich chemisch rein.

Dieser Weg mag auch zur absoluten Reinigung anderer nur flüssig zu erhaltender Verbindungen dienen können; eine Methode, die vielleicht eine grofse Zukunft hat. Selbst der gewöhnlicher Äther ist noch nie in einem so reinen Zustande erhalten worden, wie es auf diesem Wege möglich sein mufs. Namentlich für die Bestimmung der physikalischen Konstanten könnte sich wohl solcher Äther wertvoll erweisen.

Von weiteren Krystallchloroform enthaltenden Verbindungen seien folgende angeführt:

Das Triazin des Benzols[7] von der Formel $C_{27}H_{18}N_6$ krystallisiert

---

[1] *B. Par.* 3. 15. 390. — [2] *B.* 20. 669. — [3] *B.* 25. 927. — [4] *B.* 24. *R.* 559.
[5] *B.* 26. 853. — [6] *Ann.* 273. 77. und *D. R.-P.* 70614. — [7] *B.* 20. 325.

mit einem Molekül, das Colchicin[1] mit 2 Mol. und das Leukoditoluylenchinoxalin[2] mit 1 Mol. Chloroform, welches aus dieser letzteren Verbindung erst bei 140° völlig entweicht. SCHMIDT[3] fand es im Berberinchloroform $C_{20}H_{17}NO_4CHCl_3$ so fest gebunden, dafs er zweifelt, ob in diesem Körper eine durch einfache Addition entstandene, die Komponenten noch als solche enthaltende, Molekularverbindung vorliegt. Wie er später[4] fand, vermag denn auch wirklich diese Verbindung, wenn man sie in heifsem Chloroform löst, noch ein weiteres Molekül Chloroform als normales Krystallchloroform $C_{20}H_{17}NO_4CHCl_3 + CHCl_3$ aufzunehmen.

Merkwürdig ist, dafs nach OUDEMANS[5] im Gegensatz zu fast allen sonstigen Erfahrungen Cinchonin in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform löslicher ist, als in jedem von ihnen allein.

Lässt sich der Gehalt an Krystallchloroform nicht durch den Gewichtsverlust bestimmen, den die Krystalle beim Erwärmen auf genügend hohe Temperatur erleiden, weil sich die Substanz bei selbst dieser schon zersetzt, und so ein konstantes Gewicht des Rückstandes nicht zu erreichen ist, so wird man wie SCHMIEDEBERG[6] verfahren. Er kam so zu seinem Ziele, dafs er das Krystallchloroform von Colchicinkrystallen mit einem Dampfstrom aus der Base aus- und in eine Röhre über glühenden chlorfreien Ätzkalk trieb, worauf er hernach in diesem den Chlorgehalt bestimmte.

Hat man Körper aus Eisessig oder Essigsäure umkristallisiert, so befreit man die Krystalle von den letzten Resten des anhaftenden Lösungsmittels, indem man sie in einem Trockenrohr bei 100° im Luftstrom trocknet, oder im Vakuum neben Natronkalk[7] stehen läfst; aber es genügt auch, den Eisessig im nichtevakuierten Exsiccator neben Kalihydrat[8] verdunsten zu lassen. Krystallessigsäure fand LATSCHINOFF[9] bei der Choleinsäure $C_{24}H_{40}O_4 + C_2H_4O_2$. Auch Häminkrystalle sollen sie einschliefsen können.[10]

Naphtalin. Nitrobenzol. Petroläther.

Das Naphtalin hat WITT zum Umkrystallisieren des sonst nicht krystallisiert zu erhaltenden $\alpha\beta$-Naphtazins benutzt. Er löste dieses im siedenden Kohlenwasserstoff und kochte den erkalteten Kuchen mit Alkohol aus, worauf das Azin krystallisiert zurückblieb. Auch in einem Patent[11] wird speziell mitgeteilt, dafs das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Nitroalizarinblau sich aus Naphtalin umkrystallisieren läfst.

Nitrobenzol diente GABRIEL[12] als Krystallisationsmittel für Nitroäthindiphtalid, das aus diesem in derben Nadeln anschiefst, und GRÄBE und PHILIPS[13] krystallisierten aus ihm, für sich allein oder gemischt mit Eisessig, einen Teil der Farbstoffe um, die bei der fortschreitenden Hydroxylierung des Alizarins, wenn dieses mit Schwefelsäure erhitzt wird (siehe im Abschnitt „Oxydation"), erhalten werden.

---

[1] *M. Ch.* 7. 571. — [2] *B.* 19. 776. — [3] *Ar.* 1887. 147. — [4] *Ar.* 1890. 625.
[5] *Ann.* 166. 74. — [6] *Dissert.* Dorpat 1866. S. 19. — [7] *Ann.* 228. 303.
[8] *B.* 14. 1867. — [9] *B.* 20. 1046. — [10] *A. Pth.* 20. 328. — [11] *D. R.-P.* 59190.
[12] *B.* 19. 837. — [13] *B.* 24. 2298.

Als Petroläther wird man am besten diejenigen Fraktionen des Handelsproduktes verwenden, welche im Wasserbade bei 60—70° überdestillieren.[1] WISLICENUS[2] nennt die nach oft wiederholtem Rektifizieren zwischen 33° und 39° vollkommen übergehenden Anteile des Petroläthers Petrolpentane, die zwischen 60° und 69° erhaltenen Petrolhexane.

Auch im Petroläther enthaltene Verunreinigungen können für Krystallisationen sehr schädlich sein, wie die Mitteilungen von NÖLTING und SCHWARZ[3] ergeben, welche rohes Trichinylmethan in möglichst wenig Benzol lösten und die Lösung mit unter 100° siedendem Ligroin versetzten. Sie mufsten aber ein Ligroin anwenden, das sie durch Behandeln mit Schwefelsäure und Destillieren gereinigt hatten, da sie mit dem käuflichen Produkt nur Schmieren erhielten. Sobald der durch den Petroläther, den sie portionsweise zusetzten, hervorgerufene Niederschlag nicht mehr harzig erschien, filtrierten sie, setzten noch ein wenig weiteres Ligroin hinzu und liefsen im Vakuum neben Paraffin und Schwefelsäure krystallisieren.

Petroläther von verschiedenen Siedepunkten haben aber ein recht verschiedenes Lösungsvermögen, so teilen TIEMANN und KRÜGER[4] mit, dafs Dimethylhomophtalimid nur aus Petroläther vom Siedepunkte 60—80° umkrystallisiert werden kann, während es im niedriger siedenden Ligroin unlöslich ist. Wahrscheinlich wird die lösende Kraft des Petroläthers ganz allgemein mit zunehmendem Siedepunkte steigen. Löst doch auch Toluol fast alles besser als Benzol, und in der Beziehung werden wohl die Homologieverhältnisse bei aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von gleichem Einflusse sein.

Phenol, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Stoffe ist, und gewifs viel zu wenig für Krystallisationszwecke verwendet wird, hat z. B. WITT[5] in folgender Weise verwandt, um Eurhodol, welches in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist, krystallisiert zu erhalten. Er löste das Chlorhydrat der Base in Phenol und versetzte die auf 100° abgekühlte Lösung mit siedendem Alkohol, dem ganz wenig Anilin zugefügt war. Das Anilin sättigte die vorhandene Salzsäure ab, und es begann die Ausscheidung von in Nadeln krystallisierendem Eurhodol. Wir treffen hier zum ersten Male auf die Verwendung einer organischen Base an Stelle von Ammoniak, Kali oder Natron, deren Anwendung noch gegenwärtig in solchen Fällen fast die allein übliche ist. Ausführliches über den Vorteil, den die Benutzung solcher organischen Basen haben kann, finden wir später im Abschnitt „Darstellung von Salzen“.

Phenol vermag sich als Krystallphenol mit auszuscheiden, dies ist z. B. beim Harnstoff[6] und bei der Cholalsäure[7] beobachtet. Beim Nitrosodimetylanilin[8] kommt auf 2 Mol. der Nitrosoverbindung 1 Mol. Krystallphenol, welches beim längeren Erhitzen auf 70° bereits völlig entweicht, und Hexamethylenamin[9] krystallisiert mit 3 Mol. Phenol $C_6H_{12}N_4 + 3C_6H_5.OH$.

Das den Krystallen nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge anhängende Phenol entfernt man durch Waschen mit Alkohol.

---

[1] *B.* 23. 142. — [2] *Ann.* 272. 19. — [3] *B.* 24. 1606. — [4] *B.* 26. 2687.
[5] *B.* 19. 2791. — [6] *Ar.* 1886. 625. — [7] *B.* 20. 3278. — [8] *B.* 8. 618.
[9] *Ann.* 272. 280.

Pyridin. Schwefelkohlenstoff. Toluol.

Pyridin ist nach Böttiger[1] ein besonders für die Klasse der gechlorten Benzidin- und Tolidinderivate, welche in den sonstigen Lösungsmitteln kaum löslich sind, geeignetes Krystallisationsmittel.

Schwefelkohlenstoff ist ein in sehr vielen Fällen brauchbares Krystallisationsmittel.

Arctowski,[2] der die verschiedenen Reinigungsmethoden, die für Schwefelkohlenstoff in Vorschlag gekommen sind, geprüft hat, hat sich schliefslich nur noch der Methode Sidot[3] bedient. Sie besteht einfach darin, dafs man den Schwefelkohlenstoff gründlich mit Quecksilber durchschüttelt und hernach destilliert. Hat man sorgfältig durchgeschüttelt und destilliert, so erhält man leicht ein Produkt von absoluter Reinheit. Dabei ist es vorteilhaft, nur geringe Quantitäten Flüssigkeit bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Quecksilbermengen in einer nur zur Hälfte angefüllten Flasche zu schütteln. Diese Operation mufs so lange fortgesetzt werden, bis aller starkätherische Geruch verschwunden ist. Dann dekantiert man und unterwirft die trübe Flüssigkeit einer langsamen Destillation. Das so erhaltene Produkt kann nicht längere Zeit in gröfseren Mengen, sogar über Quecksilber und vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt werden. Stets treten wieder Zersetzungen auf. Deshalb ist es vorzuziehen, das Präparat bei Bedarf stets frisch darzustellen.

Hinsichtlich des Toluols, das, wie schon auf vorangehender Seite erwähnt war, so sehr vieles löst, ist zu bemerken, dafs nach Staedel[4] selbst das reinste käufliche Produkt manchmal zu Schmierenbildung Veranlassung giebt. Diese unangenehme Nebeneigenschaft verliert es, wenn man es vor der Benutzung einige Male mit konzentrierter Salzsäure, und dann auch noch einige Male mit wenig konzentrierter Schwefelsäure schüttelt, hierauf mit Wasser wäscht, trocknet und destilliert. Durch diese Behandlung wird es nämlich von einem Gehalt an Pyrrol und Thiotolen befreit.

Von den selteneren Lösungsmitteln wollen wir noch folgende besprechen:

Ameisensäure. Äthylbenzoat. Epichlorhydrin. Schweflige Säure.

Wenn auch Ameisensäure selbst nicht viel benutzt wird, so kommt doch neuerdings das Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure mehr und mehr in Aufnahme. Ameisensäure allein und zwar konzentrierte vom spez. Gew. 1,2 ist aber z. B. nach Ashan[5] das einzige Mittel, um Bromhexahydrobenzoësäure krystallisiert zu erhalten. Auch bewährt sie sich nach ihm besonders bei anderen mono- und dibromierten ähnlichen Säuren.

Ein Gemisch gleicher Teile Eisessig und konzentrierter Ameisensäure dient z. B. zum Umkrystallisieren des Tetrabromids der p-Methylendihydrobenzoësäure.

---

[1] *Dissertat.* Jena. 1891. — [2] *Zeitschr. f. anorg. Ch.* 6. 257. — [3] *Cr.* 69. 1303.
[4] *Ann.* 283. 165. — [5] *Ann.* 271. 266.

Äthylbenzoat diente WILL[1] zum Umkrystallisieren seines δ-Tetranitronaphtalins, welches in sonstigen organischen Lösungsmitteln kaum löslich ist, und aufserdem nur noch aus höchst konzentrierter Salpetersäure umkrystallisiert werden kann.

GABRIEL[2] krystallisierte Nitronaphtacenchinon aus Äthylbenzoat um.

Äthylbenzoat ist aber nicht immer indifferent genug gegen das umzukrystallisierende. So beobachteten KEHRMANN und BÜRGIN,[3] dafs es eine allgemeine Eigenschaft der Monalkylfluorindine ist, beim Kochen mit Benzoësäureester mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt zu werden, während sich Diphenylfluorindin aus diesem Lösungsmittel unverändert umkrystallisieren läfst.

Epichlorhydrin[4] löst Schiefsbaumwolle in beliebigen Mengen klar auf, was andere Krystallisationsmittel doch kaum thun. Vielleicht ist sie auch als Lösungsmittel für sonstige Salpetergsäureester aliphatischer mehrwertiger Alkohole verwendbar.

PAWLEWSKI[5] diente es zum Umkrystallisieren von Paradinitrodiazoamidobenzol, welche Verbindung es sehr leicht löst.

Schweflige Säure.

Wenn wir hier zum Schlusse der Besprechung einzelner für die Zwecke der Krystallisation geeigneter Lösungsmittel grade auf die flüssige schweflige Säure näher eingehen, so hat das seinen Grund im Folgendem:

Das vorliegende Werk stellt sich doch nicht die Aufgabe, ein Unterrichtsbuch für Anfänger zur Ausübung einiger Übungsaufgaben zu sein; dafür geeignete sehr bequeme Zusammenstellungen sind ja von anderen Seiten mehrfach geliefert worden. In ihm handelt es sich stets, nicht grade um den einzelnen bereits untersuchten Fall, sondern weit mehr darum, ob durch passende Anwendung und namentlich durch eine entsprechende Abänderung, mit der die spezielle Begabung des Einzelnen dann wieder uneingeschränkt einsetzt, auf bereits Bekanntem fufsend, ein Ziel leichter erreicht werden kann, als wenn der nach neuem strebende, ohne Kenntnis des auf dem betreffenden Gebiete bereits erreichten, immer wieder von vorne anzufangen hat. Denn es ist nicht möglich, im gegebenen Falle erst aus der Litteratur etwaiges brauchbare aufsuchen zu wollen, zumal dieses Brauchbare sich oft in einer Arbeit findet, die in absolut keinem Zusammenhange mit der neuen Aufgabe steht.

Dazu kommt weiter, dafs, worauf schon in der Vorrede hingedeutet wurde, die Patentlitteratur in sehr vielen wissenschaftlichen Laboratorien gegenwärtig immer noch in sehr geringem Mafse bekannt ist. Grade in ihr mufs aber vieles ausgezeichnete vorhanden sein. In den Fabriken wiederholen sich eine Menge chemischer Umsetzungen täglich, ja vielmals täglich und dazu im gröfsten Mafsstabe. Jahraus, jahrein sehen eine bedeutende Anzahl aufs beste vorgebildeter hochbegabter Chemiker Reaktionen vor sich gehen, die der Verbesserung zugänglich scheinen, welche herauszufinden eine oft sehr

---

[1] *B.* 28. 369. — [2] *B.* 31. 1278. — [3] *B.* 29. 1248. — [4] *Ch. Z.* 1897. 97.
[5] *B.* 27. 1566.

lohnende Aufgabe ist. So finden wir dort denn auch manchesmal Mittel herangezogen, zu denen man im rein wissenschaftlichen Laboratorien, obgleich sie hernach auch für diese von grofsen Wert sein können, kaum greifen wird, da in ihnen Zeit und Kosten im grofsen Ganzen in den Hintergrund treten und jedenfalls nichts mafsgebendes sind. Verfolgt man aber die Entwicklung einer auf diesem Wege zur allmählichen Vervollkommnung gebrachten Arbeitsmethode an der Hand der auf sie bezüglichen Patente, so wird sie recht anregend wirken können. An vielen Stellen des Buches namentlich im speziellen Teil werden wir auf weitere derartige Fälle stofsen; hier, wo sich das erste Mal dazu Gelegenheit bietet, einen verhältnismässig recht einfachen Verlauf der praktischen Ausgestaltung einer Arbeitsmethode kennen zu lernen, sollte die Darlegung der Gründe, welche den Verfasser zur Aufnahme der historischen Entwicklung solcher einzelnen Methoden in ihrer ganzen zeitlichen Reihenfolge veranlafst haben, nicht übergangen werden. An sie wollen wir noch einige allgemeine Bemerkungen über Patentschutz schliefsen.

Die völlige chemische Reinigung einiger Gramme Anthracen macht bekanntlich im Laboratorium keine übermäfsigen Schwierigkeiten; anders in der Technik, wo es sich um Tausende von Kilo handelt, die hernach in Alizarin und neuerdings auch noch viele andere wertvolle Farbstoffe übergeführt werden. Die älteren dort üblich gewesenen Verfahren sind nicht genauer bekannt geworden, sie mögen von den aus den wissenschaftlichen Laboratorien übernommenen nicht viel abgewichen sein. Aufserdem hat ja jeder Fabrikant allen Grund, seine oft mit dem Aufwande grofser Mühe erkauften Erfahrungen für sich auszunutzen, ohne sie anderen bekannt zu geben, so lange ihm kein Patentschutz zur Seite steht oder die nachgesuchte Patentierung des Verfahrens einen solchen nicht erhoffen läfst. Andererseits erfahren wir vieles, was sonst in den Fabriken begraben geblieben wäre, grade aus diesen Patentschriften, die, wie man wohl sagen kann, indem sie dem Erfinder die Sorge der Geheimhaltung abnehmen, das Verfahren auf 15 Jahre zu einem öffentlichen Geheimnis machen, zu etwas jedermann Bekanntem, von dem er aber während dieser Jahre keinen den Erfinder in seinem Erwerbe schädigenden Gebrauch machen darf.

So schön das in der Theorie klingt, ein so wenig erhebendes Beispiel ist es nun in der Praxis zu sehen, wie oft sich Erfinder in ihrem Vertrauen auf den Staat, der erst nach strengster Vorprüfung ihnen ihr Patent erteilt hat, getäuscht sehen. Ein ziemlich bedeutender Teil nämlich der Patente, namentlich der Klassen 12 und 22, in denen sich die auf Chemie bezüglichen hauptsächlich finden, wird, sobald Geld an ihnen verdient wird, mit Erfolg angegriffen. Ist dieser Erfolg nicht eiugetreten oder nicht zu erwarten, so kümmert sich auch kein Mensch weiter um sie.

Die Juristen sagen nun: Im Patentwesen, wie überall in der Jetztzeit mufs der Grundsatz gelten, dafs jeder das Recht hat zu arbeiten, was er will. Wenn daher der Staat einem einzelnen ein Privileg erteilt, durch das er andere an bestimmten Arbeiten hindert, so mufs das auch in jeder Beziehung für die Zeit, in der dieses Privileg gilt, gerechtfertigt sein. Was wird aber aus diesem theoretisch so unanfechtbaren Grundsatz unter der Herrschaft der gegenwärtig geltenden Patentgesetze? In sehr vielen Fällen werden den Patentinhabern die Früchte ihrer sauren Arbeit, die sie der Öffentlichkeit preisgegeben haben, im Vertrauen auf den Staat, dem sie für den Schutz eine jährliche Abgabe zahlen, gerade mit Hilfe des Staates weggenommen.

Jedem wird es richtig scheinen, dafs, wenn ein einzelner nachweist, dafs er durch die betreffende Patenterteilung geschädigt ist, ihm vom Patentinhaber, der ebenso wie der Staat zur Zeit der Erteilung des Patentes von dieser Ausnutzung nichts wufste, — sonst wäre es ja nie erteilt worden — gestattet werden mufs, das Verfahren ohne Licenzabgabe weiter benutzen zu dürfen. Weshalb gilt aber gegenwärtig jede Privatperson, die ein Patent, wenn sie sich mit dessen Ausarbeitung auch niemals befafst hat, mit Glück angegriffen und umgestürzt hat, zugleich hernach als Staatsanwalt, d. h. wird als Vertreter der Gesamtheit angesehen, und weshalb darf dann jedermann sich die im Patente niedergelegten Kenntnisse zu nutze machen. Weshalb durften also z. B. plötzlich Hunderte von Leuten sich, man hätte damals fast sagen mögen, wie die Schmeifsfliegen auf die Fabrikation von Glühstrümpfen werfen, und dem Erfinder die wildeste Konkurenz machen, die ohne die ziemlich späten pekuniären Erfolge des Patentes nie etwas von Cer und Thor gehört hätten; sie, die sich erst lange Jahre nach der Patenterteilung auf das Patent stürzten, um das sie sich nie gekümmert hatten, so lange es nicht einträglich schien, in dem sie aber plötzlich ein zu Unrecht erteiltes Privileg sahen, als sein Inhaber es nach vielen Jahren unter Daransetzung ganzer Vermögen ertragfähig gemacht hatte. Wohl weifs ich, dafs die Verhältnisse grade bei diesem Patent hernach juristisch ganz anders gedreht worden sind, aber des Pudels Kern ist doch der hier skizzierte.

Dafs den Herren Juristen vor ihrem eigenen erwähnten Grundsatz der Freiheit des Arbeitens in Bezug auf Patente allmählich selbst etwas bange geworden ist, sehen wir nunmehr daraus, dafs sie früher die Patente im deutschen Reich die ganzen 15 Jahre ihrer Gültigkeit für gesetzlich anfechtbar erklärten, während sie das jetzt nur noch die ersten 5 Jahre erlauben, wonach z. B. das Glühstrumpfpatent zur Zeit der Einreichung der Nichtigkeitsklagen überhaupt bereits unanfechtbar gewesen, und der Erfinder bis zum Ablauf des Patentes im Besitze seines Privilegs geblieben wäre. Bei der langen Zeit, die infolge der so strengen Vorprüfung bis zur Patenterteilung an und für sich zu vergehen pflegt, will mir scheinen, dafs jetzt mancher Erfinder am besten thut, die ersten 5 Jahre seines Patentes mit scheinbar nutzlosen Arbeiten zu verbringen. Hat sich dann wegen der scheinbaren Wertlosigkeit Niemand auf dasselbe gestürzt, so kann er wenigstens nachher 10 Jahre in Ruhe die Früchte seiner Intelligenz und seines Fleifses geniefsen.[1]

Wenn es sich nämlich nicht um Gedankenblitze handelt, die, wie z. B. bei den Röntgenstrahlen zur Erkenntnis von etwas führen, was aufser jedem Zusammenhange mit vorangegangenem steht, wird wohl in sehr vielen Fällen, sobald Patente ihren Inhabern hohe Erträge abwerfen, es möglich sein, im Anschlufs an das Goethesche Wort:

Wer kann was Dummes, wer was Kluges denken,
Das nicht die Vorwelt schon gedacht.

irgend einen Zusammenhang des Neuen mit etwas in der chemischen Litteratur Vorangegangenem zu konstruieren, der dann einen juridisch genügenden Grund zur Annullierung des Patentes abgiebt.

---

[1] Im Juli 1900 geschrieben.

Die Reinigung des Anthracens, um auf unser Thema zurückzukommen, sei uns hier also Beispiel, wie viele Jahre selbst im Grofsbetriebe vergehen können, ohne dafs ein zur Reinigung einer Substanz wirklich endgültig geeignetes Krystallisationsmittel herausgefunden wird.

Das Rohanthracen, wie es sich nämlich direkt aus den hochsiedenden Anteilen der Teeröle in festen krystallinischen Massen abscheidet:

```
        H       H       H
        |       |       |
        C       C       C
H—C  /    \C  /    \C  /    \C—H
  |         |         |        |
H—C  \    /C  \    /C  \    /C—H
        C       C       C
        |       |       |
        H       H       H
```

enthält noch eine grofse Anzahl fremdartiger Kohlenstoffverbindungen, die der Verarbeitung desselben zu Alizarin und verwandten Farbstoffen mehr oder weniger hinderlich sind. Ein Teil derselben kann ziemlich leicht durch Umkrystallisieren aus Benzol, Benzin, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln entfernt d. h. das Rohanthracen kann angereichert werden, insofern gewisse seiner Begleiter in den erwähnten Mitteln leichter löslich sind als es selbst.

Dieser Weg der Anreicherung führt aber nur unter recht namhaften Verlusten zur Gewinnung eines wirklich hochprozentigen Anthracens. Noch schlimmer ist, dafs in solchem Anthracen der lästige Begleiter derselben, das Carbazol,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\right> NH$$

verbleibt, weil dasselbe in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ebenso schwer wie das Anthracen selbst löslich ist. Um das Carbazol zu entfernen, verfuhr man am sichersten so, dafs man das Rohanthracen über Ätzkali destillierte, wobei es an letzteres gebunden zurückbleibt, indem es als Imid mit diesem zu einem Kaliumsalz zusammentritt. Diese Entfernung des Carbazol war ein recht unbequemes und kostspieliges Verfahren. Daher erschien grade das Aufsuchen eines Krystallisationsmittels, in dem namentlich das Carbazol gelöst blieb, während das Anthracen sich wieder ausschied, eine sehr lohnende Aufgabe. Remy und Erhart[1] haben geglaubt, in der Ölsäure einem gewifs schon ungewöhnlichen Mittel das entsprechende Lösungsmittel gefunden zu haben.

Sie reinigen das Anthracen mit Ölsäure folgender Art: 100 kg Rohanthracen werden in 150 kg Ölsäure, welche auf 110 bis 120° erwärmt wird, unter beständigem Rühren eingetragen, bis sich nahezu alles gelöst hat. Nach dem Wiedererkalten hat sich das vorhandene Anthracen in krystallinischer Form nebst relativ geringen Mengen verwandter Körper abgeschieden. Die Ölsäure, welche den gröfsten Teil der Verunreinigungen in Lösung hält, wird durch Filtrieren oder Centrifugieren und Pressen nahezu vollständig entfernt, und die Prefskuchen werden entweder durch Behandeln mit Alkali oder

[1] *D. R.-P.* 38417.

durch Extraktion mit Petroleum oder anderer geeigneter Flüssigkeiten von den letzten Spuren anhängenden Öles befreit. Das in beiden Fällen hinterbleibende gelblich, oder grünlich-weifse lockere Pulver ist das „gereinigte Anthracen".

Doch mufs die Leistung der Ölsäure keine übermäfsig befriedigende gewesen sein, denn bald danach sollte für den beabsichtigten Zweck verwertet werden, dafs die sämtlichen Begleiter des Rohanthracens, einschliefslich Carbazol, in den Pyridin-, Chinolin- und Anilinbasen erheblich leichter löslich sind, als das Anthracen selbst. Auf diese Art sollte es mittels eines einzigen Löseprozefses gelingen, nicht nur das Anthracen sogleich sehr hochprozentig zu bekommen, sondern es auch nahezu oder ganz frei von Carbazol und dessen Homologen zu gewinnen.

Man benutzt hierzu am besten die rohen Pyridinbasen, wie sie die Steinkohlenteerdestillation liefert, in folgender Art. In einen mit Rührwerk versehenen Kessel, der im Wasser- oder Dampfbade erhitzt werden kann, werden 1 Teil Rohanthracen und $1^1/_2$ bis 2 Teile dieser Basen eingetragen und unter Umrühren erwärmt, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das auskrystallisierte Anthracen durch Absaugen, Pressen oder Schleudern von der Mutterlauge getrennt. Ein Rohanthracen von 33 $^0/_0$ ergab nach dieser Behandlung ein Anthracen von 82,5 $^0/_0$ Reingehalt.[1]

1892[2] wurde dann gefunden, dafs zur Reinigung des Rohanthracens sowie des technischen Anthrachinons mit Vorteil Schwefligsäureanhydrid angewendet werden kann. Damit kam ein bis dahin niemals als Krystallisationsmittel verwendetes Agens auf.

Während die Begleiter des Anthracens im Rohanthracen zum gröfsten Teile in flüssigem Schwefligsäureanhydrid löslich sind, wird das Anthracen selbst von diesem Lösungsmittel nur in geringer Menge aufgenommen.

In analoger Weise werden durch die schweflige Säure die begleitenden Körper im technischen Anthrachinon verhältnismäfsig leicht gelöst, da das Anthrachinon in kalter schwefliger Säure fast unlöslich ist.

Übergiefst man z. B. ein Rohanthracen von 30 $^0/_0$ Gehalt an chemisch reinem Anthracen mit dem gleichen Gewichte flüssiger schwefliger Säure und filtriert, so geht fast die Hälfte des angewendeten Rohanthracens in Lösung. Der Filtrationsrückstand ergiebt, nach dem Verdunsten der schwefligen Säure der Analyse unterworfen, aber einen Prozentgehalt von etwa 50 $^0/_0$ an chemisch reinem Anthracen. Nachdem vom Filtrat die schweflige Säure abgetrieben ist, bleibt ein Rückstand, welcher nur etwa 2 $^0/_0$ Anthracen enthält.

Weit günstiger gestalten sich aber die Verhältnisse bei Anwendnng eines gröfseren Überschusses an schwefliger Säure. Es geht in diesem Falle nicht viel mehr Anthracen in Lösung, dagegen steigert sich der Prozentgehalt des gereinigten Anthracens, z. B. bei Anwendung der vierfachen Menge schwefliger Säure auf 70—80 $^0/_0$ an chemisch reinem Anthracen.

Schon durch folgenden einfachen Versuch kann man sich von vorstehendem und zugleich von der nicht allzu komplizierten Verwendung der schwefligen Säure auch im Laboratorium überzeugen.

Übergiefst man in einem gewöhnlichen Glaskolben z. B. 100 g Rohanthracen mit 400 g flüssigem Schwefeldioxyd, so kann man unter einem Ab-

[1] *D. R.-P.* 42053 (1887). — [2] *D. R.-P.* 68474.

zuge die Masse leicht etwas durcheinander schütteln und dann auf ein Saugfilter gieſsen, da die schweflige Säure sich beim Verdampfen so stark abkühlt, daſs es längere Zeit dauert, bevor sich ein erheblicher Teil von ihr verflüchtigt. Die Flüssigkeit befindet sich unter diesen Umständen in einem gelinden Sieden und es erfordert weder besondere Schnelligkeit, noch entsteht sonst irgend eine Schwierigkeit in der Ausführung des Mischens, Anrührens und Filtrierens. Das gereinigte Anthracen bleibt auf dem Filter zurück, während sich in der Mutterlauge fast ausschlieſslich Verunreinigungen befinden.

Im groſsen wird folgender Art gearbeitet: Die flüssige schweflige Säure wird aus den Cylindern von 500 bis 1000 kg Inhalt, wie sie der Handel liefert, in schmiedeeiserne Reservoire übergedrückt. In diesen aus Kesselblech genieteten Behältern steht die Säure bei Sommertemperatur unter 3 Athmosphären. Durch die Arbeitsweise der Wiedergewinnung steigt hernach der Druck auf 5 bis 6 Atmosphären.

Im Anfang der Operation werden 600 kg Rohanthracen durch ein Mannloch in einen mit Rührer versehenen Cylinder aus Schmiedeeisen gefüllt, nach dem Schlieſsen des Deckels werden 2400 kg Schwefeldioxyd hinzugedrückt, wobei die aus dem Kessel entweichende Luft entsprechend abgesaugt wird, um die in ihr enthaltene schweflige Säure zu gewinnen.

Nach kurzem Rühren hat die schweflige Säure die Unreinigkeiten gelöst und wird nun mit dem Anthracen durch ihren eignen Druck in einen eisernen Filterturm übergedrückt, in welchem das gereinigte Anthracen auf dem Filter zurückbleibt, während die Mutterlauge in einen daneben befindlichen Kessel getrieben wird. Der Filterturm ist mit einem Dampfmantel umgeben, um durch Wärme die in dem gereinigten Anthracen verbleibende schweflige Säure abzutreiben.

Die Mutterlauge wird in dem Kessel, in welchem sie gesammelt wurde, mittels Dampfmantel erwärmt. Hier siedet denn das Schwefligsäureanhydrid leicht und völlig ab, worauf der unter 100° schmelzende Rückstand, der nur wenige Prozente Anthracen enthält, als wertlos abgelassen wird.

Die schweflige Säure, welche bei diesen verschiedenen Operationen vergast wird, wird durch eine kupferne mit Wasser gekühlte Schlange und ferner durch den Bronzecylinder einer Kompressionspumpe geleitet, so daſs sie verflüssigt immer wieder den Vorratsgefäſsen zuflieſst.

In derselben Weise kann also auch die Reinigung des Anthrachinons bewerkstelligt werden. Behandelt man dasselbe z. B. mit dem vierfachen Gewicht Schwefeldioxyd, so bringt man begleitende Körper, die für die Weiterverarbeitung schädlich sind, auch hier mit Leichtigkeit in Lösung, vom Anthrachinon dagegen noch nicht 1 %.

Nach einem später erteilten Patent[1] soll dann besonders dem Aceton (selbst in Gestalt von Rohaceton oder homologen Ketonen der Acetongruppe) die Eigenschaft zukommen, zur Reinigung des Anthracens dienen zu können. Wenn das im groſsen zutrifft, wäre es doch eigentlich recht auffällig, daſs das erst so spät gefunden worden ist. Der Vollständigkeit halber lassen wir auch die Angaben, wie diese Reinigung auszuführen ist, hier folgen.

Man rührt z. B. 560 kg Rohanthracen in einem mit Rührwerk versehenen geschlossenen Cylinder mit Dampfmantel mit 750 kg Aceton an. Alsdann

[1] *D. R.-P.* 78861.

wird die Masse bis auf 60^0 erwärmt und während einer Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wird erkalten gelassen, das Anthracen abfiltriert und mit 375 kg des Lösungsmittels nachgewaschen. Dieses zum Auswaschen dienende Aceton wird gesondert aufgefangen und zu einem neuen Reinigungsprozefs verwendet. Aus den ersten Mutterlaugen wird das Aceton durch Abdestillieren wieder gewonnen. Das auf dem Filter zurückgebliebene Anthracen wird geprefst und getrocknet.

Bei Anwendung eines etwa 35 prozentigen Rohanthracens soll so mit gröfster Leichtigkeit ein Anthracen von 82 $^0/_0$ erhalten werden, während in dem nach dem Abdestillieren der Mutterlauge übrigbleibenden Rückstand nur wenige Prozente von ihm enthalten sind.

Während der Drucklegung des Buches ist nun wieder ein neues Verfahren[1] patentiert worden, welches die Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens in ganz anderer Weise zu erreichen sucht. Ihm zufolge entzieht man dem Rohanthracen zunächst den gröfsten Teil des Phenanthrens durch Schmelzen und partielles Auskrystallisieren, entfernt sodann das Carbazol durch Behandlung mit Ätzkali bei einer bestimmten Temperatur und beseitigt schliefslich den Rest des Phenanthrens mittels Benzols. Dazu wird das Rohanthracen geschmolzen, in einen 2000 kg fassenden, gut isolierten Metallkessel übergeführt und dort langsam erkalten gelassen. Nachdem etwa 50 $^0/_0$ von der Masse auskrystallisiert sind, lüftet man die am Boden befindliche Ablafsöffnung und läfst alles Flüssige in ein ähnlich eingerichtetes Gefäfs ab, in welchem durch wiederholtes partielles Abkühlen und Auskrystallisieren noch ein grofser Teil des Anthracens gewonnen werden kann. Dieses Krystallgut II mit niedrigerem Anthracengehalt wird durch erneutes Umschmelzen ähnlich angereichert, wie das erst erhaltene Krystallgut I, dessen Gehalt an Anthracen etwa 45—50 $^0/_0$ beträgt. Das Krystallgut I bringt man in eine mit Rührwerk versehene gufseiserne Blase, schmilzt dasselbe, stellt das Rührwerk an und läfst in die nur wenig über ihren Schmelzpunkt, aber nicht über 260^0 erhitzte Masse langsam heifse 50 prozentige Kalilauge einfliefsen, deren Menge vorher durch Ermittelung des in den Krystallen enthaltenen Carbazols bestimmt ist. Die Schmelze trennt sich in zwei Schichten; die untere Schicht von dünnflüssigem, geschmolzenem Carbazolkalium zieht man durch den am Boden des Schmelzgefäfses angebrachten Hahn ab. Sodann zieht man die Anthracenschicht in ein zwischen Schmelzblase und Löseapparat angeordnetes Gefäfs ab, indem sie sich bis wenig über den Schmelzpunkt des Anthracens abkühlt, und aus welchem sie hierauf in ein mit Rührwerk und Rückflufskühler versehenes Lösegefäfs übergeführt wird. Letzteres enthält die gleiche Gewichtsmenge Benzol und zwar am besten das sogenannte 90er Benzol des Handels, Das Benzol bringt das noch im Anthracen enthaltene Phenanthren in Lösung, während das Anthracen ungelöst bleibt und nach dem Abpressen oder Abschleudern als feines, schwach braunes Pulver mit einem Reingehalt von etwa 90 $^0/_0$ erhalten wird. Hier sehen wir also wieder Kalilauge als Mittel zur Entfernung des Karbazols verwendet, und so kommt das im Laboratorium vor langer Zeit angewandte Mittel, wenn auch in abgeänderter Form, wieder zu Ehren, welches die vorangehenden Patente alle auszuschalten versucht hatten.

---

[1] *D. R.-P.* 111 359.

Gewinnung der Krystalle aus den Lösungen und Mutterlaugen sowie das Umkrystallisieren.

Im allgemeinen wird man, wie im Eingange dieses Abschnittes erwähnt wurde, heifsgesättigte Lösungen langsam erkalten lassen, um aus ihnen Krystalle zu erhalten.

Oft setzt man auch zur Lösung, nachdem sie filtriert ist, eine zweite Flüssigkeit, die sich mit dem Lösungsmittel mischt, in der aber das, was auskrystallisieren soll, unlöslich oder kaum löslich ist. Man hört meist bereits bei beginnender Trübung der Lösung mit dem weiteren Zusatz des Fällungsmittels auf. Die Trübung kann man dann durch erneute Zugabe des eigentlichen Lösungsmittels leicht wieder zum Verschwinden bringen und so aus der klaren Lösung eine sehr reichliche Krystallisation erhalten. Aber das Wiederaufheben der Trübung ist meist nicht nötig. Hat man diesen Prozefs mit einer heifsen Lösung vorgenommen, so wird nach dem Erkalten sehr oft ziemlich alles gelöst gewesene in den krystallisierten Zustand übergeführt sein.

In dieser Art verfährt man z. B. mit alkoholischen Lösungen, denen man Wasser zusetzt. Viel häufiger noch wird jedoch das Verfahren bei ätherischen Lösungen angewendet, die man mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt, zumal eine sehr grofse Anzahl von Körpern in Äther leicht, in Petroläther aber so gut wie unlöslich ist. Auch wird man vorteilhaft davon Gebrauch machen, zu Phenollösungen Alkohol zu geben[1] u. s. w.

Eine öfters zu beobachtende Erscheinung ist, dafs das Abscheiden der Krystalle aus den Lösungsmitteln durch Reiben der Gefäfswände mit einem Glasstabe überhaupt erst eingeleitet oder doch sehr befördert wird. Ein sehr bekanntes Beispiel hierfür bieten Lösungen von Kreatininchlorzink. Giefst man nämlich zu einer alkoholischen Lösung von Kreatinin alkoholische Chlorzinklösung, so scheidet sich das Salz auch bei längerem Stehen nicht aus, obgleich es in Alkohol nicht löslich ist. Reibt man aber die Wände des Gefäfses ein wenig, so ist die Ausscheidung nach 24 Stunden beendigt. Verfasser filtrierte einmal eine Lösung des Doppelsalzes, die 3 Wochen lang bei einer Kälte bis —15° gestanden hatte, in der Annahme ab, dafs aus ihr, die 30 g liefern konnte, alles auskrystallisiert sei. Aber die Mutterlauge liefs im Laufe weniger Stunden dann bei Zimmertemperatur noch die restierenden 10 g fallen, was wohl nur die Erschütterung während des Filtrierens veranlafst haben konnte.

Im allgemeinen läfst man die Flüssigkeiten völlig erkalten, ja kühlt sie, wie schon erwähnt wurde, absichtlich stark ab, um reichlichere Krystallisation zu erzielen. Ausnahmen hiervon sind sehr selten, wenn auch in diesen seltenen Fällen von grofser Wichtigkeit.

So erhält man krystallisiertes Veratrin nur dann sicher und in guter Ausbeute, wenn man, wie SCHMIDT und BOSETTI[2] das durch Äther gereinigte käufliche Alkaloid in einem geräumigen Becherglase in absolutem Alkohol löst, die Lösung auf 60—70° erwärmt und jetzt so viel Wasser zusetzt, dafs die Mischung eine bleibende Trübung zeigt. Beseitigt man diese durch er-

[1] *B.* 27. 2403. — [2] *Ar.* 1883. 84.

neute Zugabe von Alkohol und läſst nunmehr bei 50—60° verdunsten, so scheiden sich reichliche Mengen krystallisierten Veratrins in nahezu reinem Zustande ab. Sobald sich aber die Flüssigkeit infolge der Ausscheidung der harzartigen Veratrinmodifikation zu trüben beginnt, muſs sie schleunigst von den Krystallen abgegossen werden. Mit ihr kann man die ganze Operation noch einige Male wiederholen und so bis 33 % der käuflichen Base in den krystallisierten Zustand überführen.

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung krystallisierten Digitalins sind wie Kiliani[1] gezeigt hat, ganz besonders groſs. Sie lassen sich auszüglich überhaupt nicht wiedergeben, während ihre volle Wiedergabe hier zu viel Platz verlangen würde.

Krystalle pflegt man von der ihnen anhängenden Mutterlauge durch Abwaschen zu befreien. Hat man gröſsere Mengen zur Verfügung, so bringt man sie auf ein Saugfilter, dessen Trichter man, namentlich wenn die Mutterlauge stark sauer oder stark alkalisch ist, weit besser statt durch einen Platinkonus mit oder ohne Papier, durch eine Glaskugel (siehe Seite 95) verschlieſsen wird.

Hat man nur wenige Krystalle, so streicht man sie, zumal wenn die Mutterlauge sehr dick ist, auf unglasiertes Porzellan, oder in Ermangelung dessen auf Ziegelsteine, welche die Mutterlauge aufsaugen.

Preſst man die Krystalle zwischen Filtrierpapier ab, ein Verfahren, dessen Resultate weniger gut als die des vorhergehenden zu sein pflegen, so kann man aus dem Papier, falls die Mutterlauge wertvoll ist, diese durch Extraktion wieder gewinnen.

Auſser durch die Analyse lassen sich Krystalle bekanntlich auf krystallographischem Wege identifizieren. Ja, da die Analysenzahlen für alle Körper, deren summierte Formel die gleiche ist, auch die gleichen sind, können isomere u. s. w. Verbindungen durch nichts sicherer als durch die krystallographische Untersuchung voneinander unterschieden werden. Krystalle, welche für derartige Untersuchungen bestimmt sind, sollen durchaus nicht groſs sein, damit sie sich bequem am Reflexionsgoniometer befestigen lassen, aber sie müssen glatte, gut spiegelnde Flächen und scharfe Kanten besitzen.

Mutterlaugen pflegen nach dem Eindampfen und Wiederabkühlen weitere Krystalle zu liefern. Natürlich kann man auch sie mit entsprechenden Mitteln bis zur Trübung versetzen, um das Eindampfen zu vermeiden, oder beides miteinander verbinden. Nach Weitenkampf[2] kann man ohne Verdampfung und Zusätze in Alkohol, Äther oder Chloroform gelöste Stoffe aus den betreffenden Lösungsmitteln abscheiden, wenn man sie stark abkühlt und sie zugleich unter einem Druck von 3 Atmosphären mit Kohlensäure sättigt, ein Verfahren, das wohl nur für technische Zwecke wertvoll ist, indem man im Laboratorium keine Apparatur erfordernde Arten vorziehen werden.

Zweck jeder Krystallisation ist doch, die betreffende Verbindung möglichst in chemisch reinem Zustande darzustellen. Ist dies durch eine einmalige

[1] *Ar.* 1895. 302 u. 1896. 481. — [2] *D. R.-P.* 57393 u. 69884.

Operation nicht zu erreichen, so wiederholt man das Umkrystallisieren so lange, bis man ans Ziel kommt und alle Verunreinigungen in den Mutterlaugen zurückgeblieben sind. Nachzuweisen vermag man das nur in der Art, wie wir es einige Seiten weiter bei den Arbeiten Schwalbs kennen lernen.

Beim Reinigen durch Umkrystallisieren geht man also von der Annahme aus, dafs sich Mischungen von krystallisierenden Substanzen durch verschiedene Löslichkeit im passend gewählten Krystallisationsmittel trennen lassen; dafs also bei der richtig gewählten Menge des Lösungsmittels von den einen mehr in der Mutterlauge bleibt, als von den andern. In der That sind bisher fast nur unter den Thiophenderivaten Gemische von Krystallen beobachtet worden, die sich durch fraktionierte Krystallisation überhaupt nicht mehr trennen lassen, und weiter hat Cohn[1] die interessante Beobachtung gemacht, dafs, wenn man molekulare Mengen von p-Nitrobenzoesäure und p-Acetilamidobenzoesäure in heifsem Wasser löst, sie beim Erkalten zusammen auskrystallisieren, ohne dafs eine Zerlegung der Doppelverbindung durch Krystallisation oder selbst durch fraktionierte Fällung der Silbersalze sich nachher wieder ermöglichen läfst. Ähnliches beobachteten an andern Säuregemischen auch früher Hlasiwetz und Barth[2], sowie Kolbe und Lautemann.[3]

Mischkrystalle im gewöhnlichen Sinne werden öfter erwähnt. So fand Herrmann[4], dafs Succinylobernsteinsäureester und Chinondihydrodikarbonsäureester, von denen der erstere asymmetrisch, der letztere rhombisch krystallisiert, Mischkrystalle liefern. Der mit dem Chinondihydrokarbonsäureester desmotropisch isomere labile asymmetrische Hydrochinondikarbonsäureester[5] liefert solche Mischkrystalle aber nicht.

Eine häufig beobachtete Erscheinung ist es, dafs Körper, die sich ölig abscheiden, durch „Krystallinfektion“[6] sofort krystallisieren, wenn man sie mit einem Krystall ihrer Art, der von einer früheren Darstellung herstammt, berührt, eine Bedingung, deren Erfüllung häufig unmöglich ist. Zu den Körpern, denen diese unangenehme Eigenschaft oft zukommt, gehören nach Bourgeois und Daubmann[7] auch die Aldoxime, indem schon geringe ihnen anhaftende Verunreinigungen ihr Krystallisieren verhindern.

Städel hat nun gefunden, dafs es nicht immer ein Krystall derselben Art sein mufs, sondern dafs in manchen Fällen schon die Aussaat eines solchen von einer ähnlichen chemischen Konstitution geeignet ist, die Krystallisation einzuleiten. So brachte er das für unkrystallisierbar geltende m-Kresol (Methylphenol), das bei — 80° noch nicht erstarren sollte, zum Krystallisieren, als er nach dem Abkühlen auf — 18° einen winzigen Phenolkrystall hineinwarf, und Ott[8] teilt mit, dafs das Propylidenessigsäuredibromid, das nicht krystallisieren wollte, als er es mit einem Kryställchen von Äthylidenpropionsäuredibromid „infizierte“, sehr bald fest wurde. Als dritter Fall sei die Beobachtung von Green[9] angeführt, der das Methenyldiparatolyltriamidotoluol erst nach vielen Versuchen aus Petroläther krystallisiert erhielt, als er einen Krystall der leichter krystallisierenden homologen Äthenylverbindung in die Lösung warf.

---

[1] *Z.* 17. 306. — [2] *Ann.* 134. 276. — [3] *Ann.* 119. 139. — [4] *B.* 19. 2235.
[5] *B.* 20. 2810. — [6] *Z.* 10. 151. — [7] *B.* 26. 2856. — [8] *B.* 24. 2603.
[9] *B.* 26. 2778.

In manchen Fällen gelingt es nur durch häufig wiederholtes und in bestimmtem Sinne geleitetes Umkrystallisieren zu chemisch reinen Körpern zu gelangen. Dies Verfahren wird dann als fraktionierte Krystallisation bezeichnet.

Ein Beispiel wird am besten erläutern, in welcher Weise etwa man mutatis mutandis in solchen Fällen zu verfahren hat.

Schwalb[1] verseifte Bienenwachs mit Natronlauge und extrahierte die trockene Seife mit Petroläther. Die so erhaltenen, nicht sauren Produkte der Verseifung des Wachses wurden einer systematisch durchgeführten fraktionierten Krystallisation unterworfen in der Art, dafs die am höchsten schmelzenden Fraktionen aus reinem Petroläther umkrystallisiert wurden, während zum Umkrystallisieren der niedriger schmelzenden Produkte immer die Mutterlauge der vorhergehenden höher schmelzenden Substanz verwandt wurde. Auf diese Weise wurden die niedrig schmelzenden Körper in den letzten Mutterlaugen angehäuft, während in den ersten Krystallisationen die am höchsten schmelzenden Bestandteile auftraten. Dieses systematische Umkrystallisieren wurde so lange fortgesetzt, bis die Mutterlauge der beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle beim Verdunsten des Petroläthers ein Produkt lieferte, dessen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich von dem der zuerst erhaltenen Krystalle verschieden war. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde diese Krystallisation für weitere Verarbeitung beiseite gestellt und mit dem Umkrystallisieren der noch nicht so weit gereinigten Mittelprodukte fortgefahren. So wurden zuerst drei Hauptportionen erhalten, die dann ihrerseits in derselben Weise weiter behandelt wurden. Dadurch wurde aufser vielen anderen ein Produkt erhalten, dessen Analyse auf einen Kohlenwasserstoff hinwies. Bis der Schmelzpunkt des Auskrystallisierten und der beim Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Krystalle übereinstimmte, war es aber nötig, allein dieses Produkt noch dreizehnmal umzukrystallisieren.

Hierbei übersehe man aber nicht, dafs in den Verdampfungsrückstand der Mutterlauge alle Verunreinigungen des Krystallisationsmittels, also des Alkohols, Äthers, Petroläthers etc. sich anhäufen werden und den Schmelzpunkt herabdrücken. Es ist deshalb, wenn man sich auf diese allein untrügliche Weise von der Reindarstellung von Körpern durch Umkrystallisieren in zuverläfsigster Weise überzeugen will, nötig, die Krystallisationsmittel kurz vor dem Gebrauch noch einmal durch Destillieren zu reinigen, um alle nicht flüchtigen Rückstände aus ihnen zu entfernen.

Hat man es mit krystallisierten Körpern, bei denen der Schmelzpunkt nicht zur Identifizierung herangezogen werden kann, so wird man vielleicht nach Zinoffsky verfahren, oder wird sich für den betreffenden Fall eine entsprechende Methode selbst zurecht legen müssen.

Zinoffsky[2] vermochte nämlich nur so die Sicherheit zu erlangen, dafs das von ihm durch Umkrystallisieren gereinigte Oxyhämoglobin des Pferdebluts wirklich ein einheitlicher Körper sei, dafs er feststellte, dafs der Gehalt an Eisen im trockenen Rückstande der Mutterlauge der gleiche wie der in den getrockneten Krystallen war.

Im Anschlufs hieran sei gleich folgendes bemerkt. Das Oxyhämoglobin des Pferdebluts, des Hundebluts und manchen anderen Bluts ist nicht

[1] *Ann.* 235. 110. — [2] *Dissertat.* Dorpat 1885.

übermäfsig schwer krystallisiert zu erhalten im Gegensatz zu dem mancher anderen Tierspezies, bei der es die gröfste Mühe verursacht. Dahin gehört das des Schweinebluts. Hüfner[1] machte nun die merkwürdige Beobachtung, dafs auch solches frisch definibrierte Blut, wenn es direkt mit dem dritten Teil einer etwa 1 prozentigen alkoholischen Chinolinlösung versetzt und dann in eine Kältemischung gestellt wird, nach mehreren Tagen in einen dichten roten Krystallbrei von Oxyhämoglobin verwandelt ist, eine Beobachtung, die Otto weiter verfolgt hat.

Kommt man zu Körpern, die sich überhaupt nicht umkrystallisieren lassen, so mufs man versuchen, indem man von ganz reinen Materialien ausgeht, sie auch ohne dieses Verfahren sogleich möglichst analysenrein zu erhalten. Herth[2] verfuhr beispielsweise so bei der Synthese des Biguanids. Regeln von allgemeiner Anwendbarkeit für derartige Fälle aufstellen zu wollen, ist, wie aus der Aufgabe an sich selbst folgt, unmöglich. Hier mufs in jedem Spezialfall eine spezielle Methode benutzt werden.

Krystallisation nahestehender Derivate.

Aus dem bisher Mitgeteilten geht zur Genüge der grofse Aufwand an Mühe und Scharfsinn hervor, den die das Gebiet der organischen Chemie Ausbauenden darauf verwenden, ihre neu gewonnenen Präparate in den krystallisierten Zustand überzuführen. Wollen wir offen sein, so müssen wir eingestehen, dafs die Chemiker bisher mit organischen Körpern nur dann sicher zu arbeiten verstehen, wenn sie unzersetzt flüchtig, oder an und für sich, bezw. in Form eines nahestehenden Derivates krystallisiert zu erhalten sind, woran sich als drittes zuverläfsiges Verfahren die vorsichtige fraktionierte Fällung[3] reiht.

Nur selten ist ein nahestehendes Derivat eines Körpers so leicht zu haben, wie es Liebermann und Limpach[4] zu Gebote stand, als sie das Mandelsäureanhydrid nicht in analysenreiner Form zu erhalten vermochten. Sie führten es durch Kochen mit verdünntem Alkali in mandelsaures Salz über, und stellten so seine Natur fest. Das Reinigen schwer krystallisierender Körper oder ihre Abscheidung aus Gemischen, in denen andere Bestandteile ihre Krystallisation verhindern, durch Überführen in ihnen nahestehende, gut krystallisierende Verbindungen durch Acetylieren, Benzoylieren u. s. f., erlangt aber eine täglich zunehmende Vervollkommnung. Es scheint jedoch richtiger, es im Gegensatz zur vorigen Auflage, die sich an dieser Stelle damit beschäftigte, in den speziellen Teil hinüberzunehmen, da es sich jetzt um weit mehr rein chemische Methoden aller Art als vor 8 Jahren handelt.

Während man in der organischen Chemie also schon viele Methoden kennt, die ganze Klassen schlecht krystallisierender, oder sogar flüssiger Körper, z. B. Aldehyde und Ketone, in ihnen nahestehende, gut krystallisierende oder unzersetzt siedende Derivate überzuführen gestatten, fehlt diese Kenntnis noch ganz in der Chemie der organisierten Stoffe, in der Chemie der Eiweifsstoffe. Aller Wahrscheinlichkeit nach giebt es hier derartige

---

[1] *Z.* 7. 57. — [2] *M. Ch.* 1. 89. — [3] Siehe hierzu *A. Pth.* 20. 351. — [4] *B.* 25. 931.

Derivate überhaupt kaum. Und das ist es, weshalb die Chemie der Eiweifsstoffe sich noch ganz in ihren Anfangsstadien befindet. Es sind noch nicht einmal irgendwelche allgemeineren Methoden bekannt, nach denen man diese chemisch rein gewinnen kann, feststellen kann, dafs die nach einem bestimmten Verfahren gewonnenen Produkte wirklich chemisch einheitliche Körper sind.

Schon BERZELIUS[1] beklagte dies, und man kann nicht sagen, dafs in der Zwischenzeit bahnbrechende Fortschritte von allgemeiner Anwendbarkeit auf diesem Gebiete gemacht worden wären. Er läfst sich darüber so aus: „Eine der schwierigeren Aufgaben in der organischen Chemie ist die richtige Kenntnis solcher Veränderungen in organischen Stoffen, wobei ohne Dazwischentreten eines anderen Reagenz, ohne eintretende Gasentwickelung oder Bildung eines Niederschlages ein in Wasser aufgelöster Stoff allmählich in mehrere ebenfalls lösliche Materien verwandelt wird, und wobei es ein blofser Glückszufall ist, wenn der Chemiker Mittel zur Trennung dieser neugebildeten Stoffe voneinander und von dem noch unveränderten auffindet.

Das Studium unserer derzeitigen Litteratur führt unwillkürlich zur Ventilierung der Frage, weshalb eine so grofse Anzahl der Fachgenossen — abgesehen natürlich von den für die Farbstoffchemie und auf dem Gebiete der Synthese der Alkaloide und sonstiger Pflanzenprodukte etc. thätigen — sich immer noch für verpflichtet erachtet, nur Produkte und Derivate der trockenen Destillation der Steinkohlen, also Herkömmlinge einer vor unendlichen Zeiten dagewesenen organischen Welt, die nach diesem rohesten Verfahren, das die Chemie überhaupt kennt, gewonnen sind, in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen. Viel besser wäre es, sollte man meinen, wenn sie wieder wie zu den Zeiten LIEBIGS der lebenden organischen Welt, die für sie jetzt in chemischer Beziehung gar nicht existiert, ihre Aufmerksamkeit zuwenden wollten, hier an dem Ausbau der Methoden mitwirkten, hier ihre Erfolge suchten, die kein geringeres Interesse erregen werden, als der Aufbau möglichst vielgliedriger Ringe oder Ringsysteme, deren Zusammenschweifsung etwa durch Stickstoffatome bewirkt ist. Als Beispiele für die glänzenden Erfolge, die hier zu erzielen sind, sei nur an die jedem Chemiker geläufigen Arbeiten FISCHERS über die Zucker, die ihnen meist unbekannte Arbeit von SCHMIEDEBERG über den Knorpel,[2] und gar an die Arbeit MIESCHERS[3] über die Lachsmilch erinnert, welche zeigen, wie man weit schwierigerer Aufgaben als sie der Aufbau von Ringsystemen heutzutage noch bietet, auf rein chemischem Wege Herr werden kann.

Das Arbeiten an der Aufklärung der Konstitution von der Natur geschaffener organischer Körper, selbst wenn sie krystallisieren, ist, wie jeder bald merkt, der sich damit beschäftigt, aufserordentlich viel schwerer, als das Weiterarbeiten mit ihren trockenen Destillationsprodukten, für das die Vorarbeiten durch die Thätigkeit der letzten 40 Jahre gegeben sind. Aber diese Arbeiten der letzten 40 Jahre haben auch wieder unsere Kenntnisse nach allen Richtungen hin so erweitert, dafs sie ein erfolgreicheres Arbeiten als in früheren Zeiten auf diesem schwierigsten Gebiete, mit dem sich die Chemie für alle Zeiten zu beschäftigen zu haben wird, erhoffen lassen.

---

[1] *Lehrbuch d. Chemie B.* IV. Abt. I. S. 671. — [2] *A. Pth.* 28. 355.
[3] *A. Pth.* 37. 100—155.

Aussalzen.

Viele Körper fester und auch flüssiger Natur können aus ihren wässerigen Lösungen nicht nur durch Abdunsten des Wassers oder durch Auskrystallisiren, sondern auch dadurch gewonnen werden, dafs man das Wasser durch Zusätze in eine Flüssigkeit verwandelt, welche jene Körper nicht mehr gelöst zu halten vermag. Als solche Zugabe dient seit alten Zeiten das Kochsalz, weshalb das ganze Verfahren auch kurzweg Aussalzen genannt wird.

Seine älteste Anwendung ist wohl die in der Seifenindustrie, wo es vor der Zeit der Soda dazu diente, das mit Pottasche bereitete fettsaure Kalium in die harte Seife das fettsaure Natrium umzuwandeln, welche im Kochsalzwasser so wenig löslich ist, dafs sie hernach auf der Unterlauge schwimmt. Hier nimmt es aufser dem Aussalzen auch noch an sich durch seinen Natriumgehalt am Prozefs teil. Ebenso verhält es sich mit seiner zweitältesten Anwendung. Im Jahre 1740 entdeckte der sächsische Färber Barth die Löslichkeit des Indigos in rauchender Schwefelsäure, und weiter die Löslichkeit der neuen Farbe im Wasser im Gegensatz zum Indigo selbst. Zur Gewinnung des neuen Farbstoffs in fester Form aus seiner Lösung versetzte er die Flüssigkeit mit viel Kochsalz, worauf sich durch das Aussalzen der in reinem Wasser leicht lösliche Indigokarmin (indigodisulfosaures Natrium), der also in Salzwasser kaum löslich ist, abschied.

Das Aussalzen der Farbstoffe fand auch sehr früh Eingang in die Anilinfarbenindustrie, schon 1859 salzte man das Fuchsin aus seinen Lösungen aus, und heute werden eine sehr grofse Zahl von Farben auf diesem Wege in festem Zustande abgeschieden, wie wir im speziellen Teile des Buches oft genug erfahren werden.

Natürlich braucht man sich nicht nur an Kochsalz zu halten, sondern kann durch Zusatz löslicherer Salze die Wirkung verstärken, also z. B. Kochsalz und Chlorzink anwenden. Auch kann man von vornherein löslichere Salze, z. B. Chlorkalium, benutzen. Viel gebraucht wird auch Glaubersalz Die so leicht lösliche Pottasche vermag sogar aus alkoholhaltigen Lösungen den Alkohol abzuscheiden, welcher, wenn man genügend von ihr zusetzt, hernach obenauf schwimmt. Wenn die Beschaffenheit einer wässerigen Lösung die Zugabe von Pottasche zuläfst, kann man die Lösung ja nach genügendem Zusatz von ihr gradezu mit Alkohol ausschütteln. (Siehe im Abschnitt: Ausschütteln.)

Auch fraktioniertes Aussalzen ist brauchbar, in der Art z. B., dafs man durch mäfsigen Zusatz Schmieren auf diese Art aus Flüssigkeiten fällt, und sie darauf erst ansäuert oder alkalisch macht, und ausäthert. Man gewinnt so die Säure[1] oder Base gleich in verhältnismäfsig reinem Zustande.

Auch fällt man heifse Lösungen[2] mit heifsem Salzwasser, da Kochsalz ja in heifsem und kaltem Wasser fast gleich löslich ist. Man könnte für diesem Zweck auch das nichtkrystallisierende Chlorzink anwenden, während Chlorkalium z. B. ungeeignet wäre.

Auf diese Art lassen sich natürlich auch Trennungen durchführen, die namentlich in der Chemie der Eiweifsstoffe eine grofse Rolle spielen. So kann

[1] *B.* 26. 1314. — [2] *B.* 12. 1317.

Ammoniumsulfat zur Trennung von Eiweifsstoffen von Peptonen und Albumosen (das sind die z. B. durch Verdauung oder schweflige Säure veränderten und durch kochendes Wasser nicht mehr koagulierbaren Eiweifsderivate), dienen. Denn nur die eigentlichen Eiweifsstoffe sind in einer mit diesem Salz gesättigten Lösung unlöslich und fallen daher auf seinen Zusatz[1] aus. Viele sehen derartige Trennungen, die in der Chemie der Eiweifsstoffe eine geradezu ausschlaggebende Rolle spielen, als quantitativ an, eine Anschauung, für die wohl noch keinem einen sicheren Beweis zu führen gelungen ist. So soll man das durch Enzyme oder Säuren, Alkalien, sowie Überhitzen mit Wasser aus Albuminstoffen beliebiger Abstammung dargestellte wafserlösliche Gemenge von Albumose und Peptonen[2] von der Albumose vollkommen befreien können, wenn man das Sättigen einer verdünnten Lösung dieses Gemenges mit schwefelsaurem Ammonium in nacheinander in neutraler, alkalischer und saurer Lösung und in der Siedehitze mit darauf folgender Abkühlung vornimmt. Auf diese Weise soll die Abscheidung der Albumose mittels des Ammoniumsulfats, die sonst nur unvollkommen ist, eine vollständige werden.

Dagegen kann die Methode des Aussalzens natürlich vorzüglich verwendbar sein, wenn die Einheitlichkeit der ausgefällten Substanz, die vielleicht auf anderem Wege aus der betreffenden Lösung nur sehr schwer rein darstellbar ist, durch nachheriges Umkrystallisieren erreicht werden kann. Baeyer[3] löste z. B. den Amidoindigo in verdünnter Salzsäure, neutralisierte mit Soda und gewann ihn aus der Lösung so zurück, dafs er ihn aus ihr durch Natriumacetat wieder ausfällte. In derselben Weise verfuhr er mit dem Amidophtalsäureester.[4]

Im vorangehenden Abschnitt hauptsächlich besprochene Krystallisationsmittel, umkrystallisierte Substanzen u. s. w.

[1] *Z. B.* 22. 423. — [2] *D. R.-P.* 70281. — [3] *B.* 12. 1317. — [4] *B.* 10. 1079.

Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Einflufs der Lösungs- und Verdünnungsmittel.
Einflufs der Menge des Lösungsmittels.
Lösungen von Alkalisalzen als Lösungsmittel.
Extraktionsmittel.
Organische Lösungsmittel anorganischer Salze.

Gilt in der Chemie allgemein der Satz: „corpora non agunt nisi fluida“, so gilt von der organischen Chemie aufserdem im besonderen: Nur bei Verwendung richtiger Lösungs- und Verdünnungsmittel sind im gegebenen Falle gute Ausbeuten erzielbar. Unzählige Arbeiten haben sicher unter der Unkenntnis und Vernachläfsigung dieses Grundsatzes gelitten oder sind geradezu gescheitert.

Die nachfolgenden Mitteilungen werden zur Bestätigung dieser Behauptung hinreichen. Man versäume daher in den vorkommenden Fällen nie, diesem scheinbar so nebensächlichen Punkte von dem Ingangsetzen von Reaktionen in Gegenwart von Lösungsmitteln seine ganze Aufmerksamkeit zu schenken. Häufig wird alsdann die Wahl des richtigen Mittels durchaus keine schwierige sein. Liegt es doch geradezu auf der Hand, dafs wenn, sagen wir, eine Reaktion sich am besten um 80^0 herum vollzieht, Benzol

ein geeigneteres Lösungs- oder Verdünnungsmittel als Äther sein wird, etc. Aber so einfach liegen die Verhältnisse natürlich durchaus nicht immer.

Es ist scheinbar überflüssig erinnern zu wollen, dafs das zu lösende nicht chemisch auf das Lösungsmittel einwirken soll. Wenn auch beabsichtigter Weise dieses nicht eintreten wird, kann es dennoch unbeabsichtigt vorkommen. So ist Chloroform ein für Phenylhydrazin häufig gebrauchtes Lösungsmittel. Arbeitet man solche Lösung aber auf, so erhält man, wenn auch das Chloroform ganz säuerfrei war, hernach ein wenig salzsaures Phenylhydrazin in gut ausgebildeten Krystallen. Gerade dieses hat schon zu manchen Irrtümern geführt, weil Phenylhydrazin doch oft zum Nachweis sehr geringer Mengen anderer Körper dient, die man zu dem Zweck mit Chloroform auszuschütteln versucht, worauf man zur Lösung Phenylhydrazin setzt.

Weiter sei es gestattet, hier schon darauf hinzuweisen, dafs, so wie das salpetrigsaure Amyl (Amylnitrit) mit seiner leichten Löslichkeit in Alkohol, beim Diazotieren das in Alkohol unlösliche salpetrigsaure Natrium zu vertreten vermag, vielleicht in vielen Fällen leicht spaltbare organische Ester die Stelle von organischen Salzen der betreffenden Säure, in Gegenwart von Lösungsmitteln, zu vertreten vermögen, wodurch alles Anorganische bei der vorzunehmenden Reaktion ausgeschlossen wird. Auf den Punkt kommen wir später noch zurück.

Art des Lösungsmittels.

Verfolgen wir einmal, um den Wert eines richtigen Lösungsmittels kennen zu lernen, den Gedankengang Traubs, der ihn dahin führte, die als solche so brauchbare Tiemann-Reimersche Methode zur Synthese aromatischer Aldehyde, die in der von jenen angegebenen Form in vielen Fällen nur 5 % Ausbeute giebt, mehr als 20 Jahre später zu einer quantitativen auszugestalten.

Es war also Reimer und Tiemann selbst, sowie Koppe und anderen[1] gelungen, mit Hilfe dieser sogenannten Tiemann-Reimerschen Reaktion eine grofse Anzahl von Aldehyden synthetisch herzustellen. Sie erhitzten dazu die Lösung eines Phenols in gewöhnlicher Natronlauge von wechselndem Gehalt längere Zeit mit Chloroform am Rückflufskühler zum Sieden. Dafs diese Reaktion, obgleich sie zu technisch höchst wertvollen Körpern führen mufste, technisch unverwertbar blieb, lag nun nur in den schlechten Ausbeuten, indem neben wenig Aldehyd in der Hauptsache sich stets eine grofse Menge harziger, dunkelgefärbter Produkte bildeten.

Dabei waren sich die Entdecker über den Wert der etwaigen technischen Ausnutzung von vornherein klar. Denn schon 1876 gaben sie in ihrer zweiten Veröffentlichung über die Reaktion bekannt,[2] dafs sie mittels ihrer soeben aufgefundenen Methode Vanillin synthetisch dargestellt hätten, und dieses war die erste Synthese desselben. Den Vorgang giebt folgende Gleichung wieder, wobei als Phenol das Oxymethylphenol, d. i. Guajakol angewendet ist.

[1] *B.* 9. 423 u. 1268—14. 2015. — [2] *B.* 9. 424.

$$C_6H_4(OH)(O.CH_3) + 3\,NaOH + CHCl_3 = C_6H_3(CHO)(OH)(O.CH_3) + 3\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Technisch brauchbar wurde diese Methode also erst viel später durch Traub.[1] Er erkannte die Ursache der unbefriedigenden Ausbeute in Folgendem, dem er in der mitzuteilenden Weise abzuhelfen wufste, womit denn zugleich die zahlreichen, in der Zwischenzeit gefundenen Synthesen des Vanillins in praktischer Beziehung auf diesem ältesten, in sinnentsprechender Weise ausgebauten Wege wohl überholt worden sind.

Er fand in erster Linie, dafs es verfehlt ist, in das Reaktionsgemisch von Phenol, Chloroform und Alkali von Anfang an einen grofsen Überschufs von Alkali zu bringen, unter dessen Einflufs ein beträchtlicher Teil des Aldehyds verharzen mufs, weil Aldehyd doch unter diesen Bedingungen allgemein zur Verharzung neigen. Dem begegnete er dadurch, dafs eine Lösung des Phenols und Chloroforms zuerst nur mit Wasser, also ganz ohne Alkali, am Rückflufskühler zum Sieden gebracht wurde. Der siedenden Lösung liefs er dann langsam durch einen Tropftrichter die vorgeschriebene Menge Lauge zufliefsen. Das Ergebnis dieser Modifikation war schon ein bedeutend befriedigenderes; immerhin bilden sich auch hier noch beträchtliche Mengen von dunkelrot gefärbten Harzen. Es war also auch hier noch nicht die Einwirkung des Alkalis auf die schon gebildeten Aldehyde vermieden.

Weiter ist, wenn man darauf aufmerksam gemacht wird, nicht schwer einzusehen, dafs ein prompter Reaktionsverlauf bei der Schwerlöslichkeit des Chloroforms und der ziemlich grofsen Beständigkeit desselben gegenüber wässrigen Laugen nicht denkbar ist. Immer wird ein Teil des Alkalis zur Verharzung verbraucht werden, sofern er nicht zur Reaktion mit Chloroform günstigere Verhältnisse antrifft. Auch die relativ hohe Siedetemperatur des Gemisches trägt — bei der ausgesprochenen Neigung der wässrigen Alkalilaugen zur Überhitzung — viel zur Bildung von wertlosen Nebenprodukten bei. Infolgedessen ersetzte nun Traub das Wasser als Lösungs- und Verdünnungsmittel einfach durch Alkohol und die gewöhnliche Lauge durch eine alkoholische.

Der Erfolg entsprach hierauf den Voraussetzungen. Die Reaktion geht in viel kürzerer Zeit vor sich, die resultierende Lösung ist in der Regel kaum gelb, selten eine Nuance dunkler gefärbt, und das daraus abscheidbare Produkt besteht fast ausschliefslich aus Aldehyden ohne harzige Beimengungen.

Dieses aufserordentlich günstige Resultat ist somit lediglich folgenden Umständen zuzuschreiben:

1. Die Verwendung von Alkohol an Stelle von Wasser als Lösungs- und Verdünnungsmittel begünstigt die leichtere Zersetzung des die Aldehydgruppe liefernden Chloroforms, und gestattet demnach rascher und infolge des niedrigeren Siedepunktes bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten, als dies bei Anwendung von Wasser möglich ist.

---

[1] *D. R.-P.* 80195.

2. Die Anordnung, die alkoholische Alkalilauge in dem Maſse der Phenollösung zuzuführen, als sie zur Zersetzung des Chloroforms gebraucht wird, bewirkt, daſs eine Zersetzung des schon gebildeten Produkts bezw. des noch nicht in Reaktion getretenen Phenols, das doch sehr empfindliche Nebengruppen tragen kann, durch das Alkali möglichst vermieden wird.

3. Die Alkalimenge kann jetzt erheblich vermindert werden, welche Verminderung in ähnlichem Sinne wirkt.

4. Können unter den neuen Verhältnissen nicht nur kleine Quantitäten (ehemals[1] durfte eine Menge von 5 g Guajakol nicht überschritten werden), sondern auch solche von mehreren Kilogrammen auf einmal in Arbeit genommen werden. Als Beispiel sei nun die erfolgreiche Überführung des Guajakols in Metamethoxysalicylaldehyd und Vanillin angeführt, welche uns die technische Verwendung der abgeänderten Methode durch Traub zeigt.

10 kg reines Krystallguajakol werden in der zehnfachen Menge Alkohol von 95 % gelöst und dann mit 50 kg Chloroform versetzt. Die Lösung erwärmt man zunächst am Rückfluſskühler bis fast zum Sieden. Man läſst nun ohne weitere Wärmezufuhr durch eine geeignete Vorrichtung eine alkoholische Lösung von 25 kg Kaliumhydroxyd oder der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd zuflieſsen. Sofort beginnt unter Abscheidung von Chlorid eine lebhafte Reaktion, das Gemisch kommt ins Sieden und verbleibt von selbst darin, bis die gesamte alkoholische Lauge zugeflossen ist. Nach dem Ansäuren mit Salz- oder Schwefelsäure wird der Alkohol mit dem überschüssigen Chloroform abdestilliert, um später wieder verwendet zu werden. Aus dem Destillationsrückstand werden Vanillin

CHO
—O.CH_3
OH

und Metamethoxysalicylaldehyd

OHC— —O.CH_3
OH

extrahiert, worauf sie getrennt und gereinigt werden. Hierbei zeigt sich, daſs unter den so veränderten Verhältnissen dieser Aldehydgewinnungsmethode die Aldehydgruppe bei ihrem Eintritt in das Phenol die Parastellung gegen die Orthostellung bevorzugt, was im angeführten Falle in Rücksicht darauf, daſs das Vanillin die Paraverbindung ist, technisch ganz besonders wertvoll ist.

Das folgende Beispiel zeigt uns die Übertragung eines Oxydationsverfahrens, das für die wässerigen Lösungen von mittels Essigsäure in Lösung gebrachten Basen durchaus verwendbar ist, auf in Wasser auch in Form

[1] *B.* 14. 2015.

ihrer Salze unlöslicher, aber ersteren hinsichtlich ihrer Struktur nahestehender Basen. Hierbei kommt an Stelle des Wassers Phenol als Lösungs- und Verdünnungsmittel zur Anwendung, welches sich als brauchbar erweist. Doch daraufhin mufs wieder ein anderes Oxydationsmittel, als im ursprünglichen Verfahren angewandt werden. Aber die Oxydation der in wässeriger Lösung nicht im gewünschten Sinne oxydierbaren Basen wird nunmehr erreicht.

Durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle p-Amidodialkylanilin[1] und o-Amidodimethyl-p-toluidin kann man nämlich unter Austritt einer Methylgruppe aus dem o-Amidodimethyl-p-toluidin wertvolle Farbstoffe gewinnen. Die Reaktion bietet bei im Wasser löslichen Ausgangsmaterial keine Schwierigkeit. Man oxydiert z. B. 19 Teile α_1-α_2 Naphtylendiamin[2] mit 15 Teilen Amidodimethyl-p-toluidin in wässeriger Lösung mit 30 Teilen Kaliumpyrochromat und Essigsäure, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und zerlegt ihn durch einstündiges Kochen mit Salzsäure, worauf man den Farbstoff mit Kochsalz aussalzt. Anders liegt also die Sache, wenn die eine der Komponenten oder beide in Wasser kaum löslich oder ganz unlöslich sind, wie das bei den Salzen des Tolyl-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylendiamins der Fall ist. Diese Schwierigkeit wurde dann durch Anwendung von Phenol als Lösungsmittel und Braunstein als Oxydationsmittel behoben.

Dadurch gestaltet sich das Verfahren in diesem Falle folgendermafsen: 7,5 kg o-Amidodimethyl-p-toluidin,[3] 13 kg $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin, 12 kg Kochsalz und 17 kg Braunstein werden in einem emaillierten, im Wasserbade stehenden, mit Rührwerk versehenen Kessel innig gemengt, worauf man 25 kg Phenol zusetzt. Die Masse ändert bei weiterem Rühren die Farbe und wird schliefslich rot. Man heizt nun das Wasserbad an und rührt noch 2 Stunden bei 80—90°. Nach beendeter Farbstoffbildung löst man Phenol und Kochsalz in wenig warmen Wasser und kocht das rohe Reaktionsprodukt mit angesäuertem Wasser wiederholt aus, worauf man aus den vereinigten Filtraten den Farbstoff aussalzt.

Überhaupt scheinen dem Phenol als Lösungs- und Verdünnungsmittel so viele gute Eigenschaften zuzukommen, dafs es eine weit häufigere Anwendung verdient, als ihm gegenwärtig zu Teil wird.

Während bei der Einwirkung von Chloralhydrat auf Derivate des Anilins ganz ungenügende Ausbeuten erhalten werden, werden diese nahezu quantitativ, wenn man Phenol als Verdünnungsmittel für das Anhydrid desselben anwendet. Löst man z. B.[4] 14 Teile Chloral (Anhydrid) in 9 Teilen Phenol und läfst in diese Lösung 12 Teile Dimethylanilin einfliefsen, so krystallisiert nach 24 Stunden das Dimethylparaamidophenyloxytrichloräthan in reichlichster Menge aus.

Nach Einhorn[5] wirken α-Pikolin und Chloral in molekularer Menge direkt aufeinander unter Bildung von Pyridyltrichloroxypropan.

$$C_5H_4N{-}CH_3 + HOC.CCl_3 = C_5H_4N{-}CH_2{-}CH.OH{-}CCl_3.$$

[1] *D. R.-P.* 69188. — [2] *D. R.-P.* 85231. — [3] *D. R.-P.* 85232.
[4] *D. R.-P.* 49844 u. 61551. — [5] *Ann.* 265. 210.

Doch tritt derartige Verharzung ein, dafs infolgedessen die beabsichtigte Weiterverarbeitung dieses Körpers zur Pyridylmilchsäure hätte unterbleiben müssen, wenn nicht schliefslich die Gegenwart eines passenden Verdünnungsmittels, als welches ihm Amylacetat diente, die Ausbeute aus 100 g Pikolin auf mindestens 125 g salzsaures Pyridyltrichloroxypropan gebacht hätte. 50 ccm α-Pikolin und 45 ccm Chloral wurden dazu in 175 ccm Amylacetat zur Lösung gebracht und in einem auf 140°—150° erhitzten Bade 10 Stunden unter Rückflufs gebracht. Beim Ausschütteln der erkalteten Lösung mit verdünnter Salzsäure ging dann das Kondensationsprodukt in die wässerige Flüssigkeit über.

Ganz aufserordentlich viel wird als Lösungsmittel der Eisessig verwendet. Aber auch die gesamten von uns als Ausschüttelungsmittel genannten, sowie ein grofser Teil der Krystallisationsmittel dienen dazu. So gab Bischoff[1] zu 90 g Methylmalonsäureester 120 ccm Xylol, und erwärmte das Gemisch alsdann mit 11,5 g Natrium am Rückflufskühler, und das gleiche Verdünnungsmittel verwandte Brühl[2], nachdem die Einwirkung von Natrium auf mit Äther oder Toluol verdünntes Borneol sich als ungenügend erwiesen hatte. Auch verdünnte letzterer[3] β-Methylamidokrotonsäureanilid mit Benzoesäureester, als es zwecks Benzoylierung mit Natronlauge und Benzoylchlorid durchgeschüttelt werden sollte.

Phenanthren giebt nach Zetter[4] verschiedene Bromderivate, je nachdem die Einwirkung in Schwefelkohlenstoff- oder Ätherlösung statthat, und Pinner[5] vermochte mehrfach gebromten Aldehyd nur nach Verdünnung des Ausgangsmaterials mit Essigester zu erhalten, während bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chlorkohlenstoff fafsbare Produkte nicht zu erzielen waren.

Hofmann und Geiger, Martius, sowie Nietzky hatten das Amidoazoparatoluol vergeblich aus Paratoluidin, welches in Alkohol gelöst war, darzustellen versucht, während Nölting und Witt[6], indem sie die Umlagerung des Diazoamidoparatoluols in einer Lösung von geschmolzenem Paratoluidin vornahmen (für Diazoamidobenzol war schon früher Anilin angewandt worden), ohne jede Schwierigkeit den gesuchten Amidoazokörper erhielten.

Erwähnt sei, dafs Toluol[7] ein passendes Verdünnungsmittel für Phosphoroxychlorid ist.

Eine ganz andere Art der Verdünnung ist die nicht mehr sehr beliebte Zugabe von Sand, Talkum, Infusorienerde, Kochsalz[8] etc. zu Flüssigkeiten und festen Körpern. Der Infusorienerde kommen aber oft sehr günstige Wirkungen zu, wie wir namentlich beim Sulfieren erfahren werden, die mit der Verdünnung als solcher nichts zu thun haben, sondern wohl auf einer Oberflächenanziehung beruhen.

Heusler[9] teilt mit, dafs er, nachdem er, um aromatische Diazoamidoverbindungen ohne Gefahr einer Explosion zersetzen zu können, anfangs

[1] *B.* 24. 1046. — [2] *B.* 24. 3378. — [3] *B.* 25. 1873. — [4] *B.* 11. 169.
[5] *Ann.* 179. 68. — [6] *B.* 17. 78. — [7] *D. R.-P.* 81264. — [8] *B.* 27. 2165.
[9] *Ann.* 260. 228.

trockenen Sand als Verdünnungsmittel angewandt hatte, im flüssigen Paraffin ein weit bequemeres Mittel kennen gelernt habe. Übergiefst man z. B. Diazoamidobenzol oder seine Homologen mit der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge dieses Materials, so löst sich beim Erwärmen die Diazoamidoverbindung auf, und bei weiterem Erhitzen findet eine durchaus ruhige Stickstoffentwickelung statt.

Schliefslich mag noch erwähnt sein, dafs manche festen Körper beim Zusammenbringen sich gegenseitig auch ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln verflüssigen. Reibt man z. B., was zuerst Brown beobachtet hat, gleiche Teile Chloralhydrat und Kampfer oder Menthol zusammen, so erhält man ein dickflüssiges, nicht mehr erstarrendes Liquidum.[1]

Auch teilt Wallach[2] mit, dafs 2 von ihm dargestellte isomere Oxime, obwohl jedes für sich gut krystallisiert, sich beim Zusammenreiben alsbald verflüssigen und monatelang ölig bleiben.

Menge des Lösungsmittels.

Wie sehr die Menge des Lösungsmittels, selbst wenn dieses Wasser ist, worauf im allgemeinen gewifs nicht Rücksicht genommen wird, die Ausbeute zu beeinflussen vermag, zeigt folgende Ausbeuteverbesserung.

Glykol wird seit 1880 allgemein nach der bequemen Methode von Grosheintz[3] durch Kochen von Äthylenbromid mit Pottaschelösung dargestellt, und zwar soll man nach ihm 32 Teile Bromid, 250 Teile Pottasche und 350 Teile Wasser nehmen. Wenn die Darstellung auch allen ihr vorangegangenen Verfahren der Glykolgewinnung vorzuziehen ist und so zur allgemeinen Einführung gelangte, so litt doch auch sie bis 1897 an dem Nachteil sehr schlechter Ausbeuten und blieb Glykol ein ziemlich kostbarer Körper. In diesem Jahre beseitigten Hawarth und Perkin[4] dann diesen Übelstand. Die schlechten Ausbeuten der Methode sind nämlich, wie sie fanden, die Folge der Flüchtigkeit des Glykols mit Wasserdämpfen. Ihre Modifikation des Verfahrens beruht deshalb darauf, dafs sie in einer verhältnismäfsig geringen Menge Wasser grofse Mengen Äthylenbromid und Kaliumkarbonat sich umsetzen lassen. Sie verfahren dazu so, dafs sie zuerst ganz in der bisherigen Art arbeiten, und dann, nach beendigter Umsetzung, also wenn das Äthylenbromid nach längerem Kochen des Gemischs verschwunden ist, neue Mengen von Kaliumkarbonat und Äthylenbromid zu der Glykol enthaltenden Flüssigkeit zufügen, und diese Art zu arbeiten längere Zeit fortsetzen. Hat sich die Mischung so stark mit Kaliumbromid gesättigt, dafs es beim Erkalten auskrystallisiert, so filtriert man einfach von dem Salze ab, bevor man neue Mengen der beiden Reagentien hinzufügt. Man kann nun auf diesem Wege mit 1 l Wasser innerhalb 10—14 Tage 1 kg Glykol herstellen, wobei die Ausbeute 50—60 % der theoretisch an ihm möglichen beträgt.

Lösungen anorganischer und organischer Alkalisalze als Lösungsmittel.

In der Färberei ist lange bekannt gewesen, dafs sich manche organischen Farbstoffe in Salzlösungen auflösen, die sich im reinen Wasser kaum oder

---

[1] *Ar.* 1895. 6. — [2] *Ann.* 262. 340. — [3] *B. Par.* 31. 293. — [4] *B.* 29. *R.* 287.

überhaupt nicht lösen. So löst sich Purpurin (Trioxyanthrachinon) in siedender Alaunlösung, ja sogar die im Wasser ganz unlösliche Thonerdeverbindung des Farbstoffs, also der Lack dieses Farbstoffs, löst sich in siedender Alaunlösung. Die Löslichkeit des Purpurin in solchen Lösungen findet man wieder in neueren Patenten dazu benutzt, es aus Gemischen von Farbstoffen zu entfernen, indem die ihm beigemischten Farbstoffe diese Löslichkeit dann nicht zeigen. Auch SCHUNCK und RÖMER[1] geben an, dafs Purpurin vom Alizarin kaum anders als durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Alaunwasser, welches Alizarin kaum löst, getrennt werden kann.

Ebenso ist kalt gesättigte Boraxlösung Lösungsmittel für viele sonst wasserunlöslichen Farbstoffe.

Hat man z. B. Sandelholz mit Wasser ausgekocht, um ihm die Gerbsäure zu entziehen, so zieht die Boraxlösung nachher den Farbstoff, der den Namen Santalin führt, völlig aus. Er kann dann aus dieser Lösung durch Schwefelsäure gefällt werden. Die Untersuchungen in der Hinsicht rühren von PALM[2] her.

LINK[3] hat wohl zuerst Seifenlösungen zum Lösen von Teerölen benutzt, denn er schlug zur Reinigung des Rohnaphtalins schon 1885 vor, dieses in einem mit Rührwerk versehenen Apparat längere Zeit bei 85^0 mit Seifenlösung zu behandeln, wobei sich die Masse gröftenteils löst. Letztere wird in grofsen Gefäfsen durch Zusatz von Wasser auf 50^0 abgekühlt, das ausgeschiedene centrifugiert und destilliert, worauf das Naphtalin nahezu chemisch rein übergeht und hernach zu einer blendend weifsen Masse erstarrt.

Praktisch wichtig ward ferner, dafs, nachdem FRÄNKEL[4] den hohen Desinfektionswert der zu jener Zeit für im Wasser ganz unlöslich geltenden Steinkohlenteerkresole konstatiert hatte, die Beobachtung gemacht wurde, dafs diese Kresole in stark alkalischen Seifenlösungen löslich sind, was zur Herstellung von Lysol,[5] Kreolin, Sapokarbol etc. führte.

Die Vermeidung des Nachteils der starken Alkalität der Seifenlösungen ist hernach auch erreicht worden, indem es sich herausgestellt hat, dafs die Kresole auch mittels salicylsauren[6], oder besser kresotinsauren Natriums in neutrale wässerige Lösungen zu bringen sind. Das Solveol[7] ist die Lösung von Kresolen in kresotinsaurem Natrium, das Solutol[8] die Lösung von Kresol in Kresolnatrium. In ganz besonderem Mafse sollen aber wässerige Lösungen der Alkalisalze der Phenylxylyläthansufosäuren[9] die Eigenschaften haben, Teeröle, sowie Kresole und deren Homologe lösen zu können.

Bei der vielfachen Verwendung, die das Phenylhydrazin findet, sei darauf hingewiesen, dafs auch diese im Wasser doch ganz unlösliche Verbindung zu den in Salzlösungen löslichen gehört.

So teilt OTTO[10] mit, dafs, wenn man zu einer Lösung von nicht zu wenig naphtylsulfinsaurem Alkali Phenylhydrazin fügt, sich dieses beim Schütteln sofort auflöst, und eine Flüssigkeit entsteht, die sich in jedem Verhältnis mit Phenylhydrazin mischen läfst. Dieser Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser kein Phenylhydrazin ausscheidet, läfst sich das Phenylhydrazin,

---

[1] *B.* 10. 551. — [2] *Z. A.* 22. 324. — [3] *D. R.-P.* 35168.
[4] *Zeitschr. f. Hygiene* 6. 521. — [5] *Ar.* 1891. 197. — [6] *D. R.-P.* 57842.
[7] *Deutsche med. Wochenschr.* 18. 841. — [8] *Pharmacent. Centralhalle* 34. 655.
[9] *D. R. P.* 72101. — [10] *B.* 27. 2131.

welches, wenn es sich in Wasser suspendiert befindet, leicht mit Äther ausgeschüttelt werden kann, durch diesen nur äufsert schwer wieder entziehen. Gleiches Verhalten zeigt Phenylhydrazin gegenüber Seifenlösungen und solchen von salicylsaurem Natrium. Will man also Phenylhydrazin nicht in der üblichen Weise in alkoholischer oder ätherischer Lösung anwenden, obgleich es trotzdem gelöst sein soll, so mag man auf diesem Wege zu seinem Ziele gelangen können.

Auch viele Eiweifsstoffe sowohl tierischen wie pflanzlichen Ursprungs sind in reinem Wasser nicht löslich, können aber mittels Kochsalzlösung und ähnlichen Salzlösungen in Lösung gebracht werden. Von all diesen Salzlösungen scheint nach neueren Erfahrungen die des Natriumbisulfits hervorragend brauchbar zu sein, weil es besonders aus pflanzlichem Rohmaterial Eiweifsstoffe sehr reichlich extrahiert. Sollte das vielleicht damit zusammenhängen, dafs es auf die in den Eiweifsstoffen anzunehmenden Aldehydgruppen wirkt, indem es sich an diese addiert, und so wasserlösliche Verbindungen von ihm mit Eiweifs entstehen?

Es sei zum Schlufs darauf hingewiesen, dafs diese Verhältnisse sich nicht nur bei organischen und organisierten Körpern finden, sondern dafs ähnliches von der anorganischen Chemie her bekannt ist. Löst sich doch das im Wasser unlösliche Bleisulfat reichlichst in Natriumacetatlösung.

Weitere Extraktionsmittel.

Nach Beringer[1] sind, namentlich zum Extrahieren von Farbstoffen aus Pflanzen, allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Aceton oder Gemischen wie Wasser und Glycerin, etc. die Ketone, welche oberhalb 79^0 sieden, wie Methylketon, Äthylbutylketon, Valeron etc. bei weitem überlegen.

Eine sehr häufig vorkommende Aufgabe ist das Extrahieren von Fett aus den allerverschiedensten Substanzen. Dabei verfährt man fast immer so, dafs das Material getrocknet, und alsdann in irgend einem Apparat mit Äther extrahiert wird. Der am meisten im Gebrauch befindliche Extraktionsapparat ist der ganz vorzügliche von Soxleht angegebene, den nebst einem Kugelkühler die Abbildung zeigt. Für grössere Extraktionen hatte Verfasser sich ihn aus Kupfer anfertigen lassen. Er hat 4 l Fassungsraum und ist innen verzinnt. Seine untere Öffnung wird, ganz wie beim gläsernen Apparat, mittels eines Korkes auf einem grofsen Rundkolben befestigt. Den Verschlufs bildet ein mit fliegenden Muttern festziehbarer Deckel, der in der Mitte eine Öffnung hat, auf die ebenfalls mittels Kork ein gewöhnlicher Kühler als Rückflufskühler aufgesetzt wird. Damit das zu extrahierende Material nicht den Abflufs verstopft, kommt auf den Boden des metallenen Apparates ein Drahtnetz, über dieses Watte, und dann nochmals ein Drahtnetz. Zur Vermeidung des Springens des Glaskolbens

Fig. 72. Extraktionsapparat nach Soxleht mit Kugelkühler.

[1] *D. R.-P.* 104106.

während des langen Erhitzens, kommt er in ein Bad. Als Verfasser so auf einmal einige Kilo Thee mit Wasser extrahierte, diente als Wärmequelle ein bei 170° etwa siedendes Chlorcalciumbad, mit dessen Hilfe sich ein müheloses, tagelanges Extrahieren bewerkstelligen liefs.

Hinsichtlich des Extrahierens von Fett ist zu bemerken, dafs, wenn man Fett aus Fleisch etc. quantitativ extrahieren will, man das getrocknete Fleisch mit trockenem Äther ausziehen mufs, weil nasser Äther auch noch manches andere löst, das sonst schliefslich mitgewogen wird. In solchen Fällen hat man dann statt der Reinfett- eine „Rohfett“-Bestimmung[1] gemacht.

Das absolut quantitative Extrahieren von völlig trockenem feingepulverten Fleisch, Kaseïn etc. gelingt übrigens erfahrungsgemäfs nicht. So hat Argutinsky[2] trockenes Fleisch oft eine Woche mit Äther extrahiert. Zwar erhält man bereits am ersten Tage den gröfsten Teil des Fettes, und der Ertrag der Extraktion am zweiten Tage beträgt kaum $^1/_{20}$—$^1/_{30}$ des ersten, doch bleibt auch am dritten und vierten Tage nach Abdunstung des Äthers immer etwas Fett im Rückstand, welches erst am fünften und sechsten Tage wenige Milligramme beträgt. Dann mufs man wohl aufhören, denn auch nach noch weiter fortgesetzter Extraktion gelang es nie, den Äther frei von jeglichem Rückstand zu erhalten. Verfasser hat die gleiche Erfahrung mit bestens getrocknetem und gepulvertem Kaseïn gemacht.

Weit vorteilhafter als den bis jetzt fast allein in Verwendung befindlichen Äther wird man aber für alle nicht quantitativen Fettextraktionen das Aceton benutzen. Lassen wir den Patentinhaber Viss[3] selbst die Gründe dafür angeben. Er weist darauf hin, dafs, während das Entfetten und Entwässern von Stoffen meist so erfolgt, dafs man den Stoffen erst das Wasser mittels Alkohol und dann das Fett mit Äther entzieht, man sich deshalb hierzu viel besser des Acetons bedient, weil man dann statt zweier Lösungsmittel nur eins braucht.

Dabei bietet die Benutzung des Alkohols noch den Nachteil, dafs die Wiedergewinnung eines hochprozentigen Spiritus, wie er für die Entwässerung unbedingte Notwendigkeit ist, hernach nicht durch einfache Destillation sondern nur unter Verwendung eines Rektifikationsapparats erreichbar ist. Im Laboratorium mufs die Kalkmethode heran.

Aceton dagegen mischt sich mit Wasser, ist gleichzeitig ein ausgezeichnetes Fettlösungsmittel, und kann aus seinen wässerigen Lösungen durch eine einfache Destillation in einem Zustande zurückgewonnen werden, der seine sofortige Wiederverwendung zum Entwässern und Entfetten gestattet.

Demnach gestaltet sich die Entwässerung und Entfettung von Eiweifsstoffen z. B. nach Viss derart, dafs man frischgefälltes und abfilteriertes Kaseïn in einen Extraktionsapparat bringt, in dem das Caseïn so lange mit Aceton warm oder kalt extrahiert wird, bis eine Probe fettfrei ist, und nur noch einen geringen Wassergehalt zeigt. Wer wie Verfasser solches frischgefällte Kaseïn öfters nach der bisherigen Methode mit Alkohol und Äther zu entwässern und zu entfetten gehabt hat, wird die Neuerung ganz zu würdigen wissen.

---

[1] *Z. B.* 35. 566. — [2] *P. Ar.* 55. 351. — [3] *D. R.-P.* 98911. (1898).

Organische Lösungsmittel und anorganische Körper.

Häufig hat man Lösungen anorganischer Körper auf organische Flüssigkeiten namentlich alkoholische Lösungen, wirken zu lassen.

Man wähle, wenn es sich um anorganische Salze handelt, da ihre wässerigen Lösungen meist zu schlechten Ausbeuten Veranlassung geben, hierzu womöglich solche Salze, die in Alkohol löslich sind.

Statt Brom- oder Jodkalium nehme man das in Alkohol leicht lösliche Brom- oder Jodnatrium. Für Sulfocyankalium bietet das in Alkohol sehr leicht lösliche von Tscherniac[1] zuerst empfohlene Baryumsalz einen trefflichen Ersatz. Auch Chlorkupfer, Chlorblei und essigsaures Blei sind z. B. in Alkohol gut löslich, und Gabriel[2] reinigte unreines Äthylmercaptophtalimid so, dafs er zur heifsen alkoholischen Lösung eine heifse alkoholische Lösung von Bleizucker, welche mit etwas Eisessig geklärt war, gab, worauf die unlösliche Mercaptan-Bleiverbindung ausfiel. Eine den erwähnten Salzen entsprechende Cyanverbindung zur Vertretung des Cyankaliums scheint nicht bekannt zu sein; vielleicht eignet sich das kaum untersuchte Cyancalcium dazu.

Rinne beobachtete[3] bei der Darstellung von Cyanallyl aus Jodallyl und Cyankalium, dafs bei Anwendung von Äthylalkohol als Verdünnungsmittel eine Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol $C_3H_5CN + C_2H_6O$ sich bildet, welche als solche bei 173—174° siedet. Als er Allylalkohol nahm, entstand $C_3H_5CN + 3C_3H_6O$, eine Beobachtung, die bis jetzt ganz vereinzelt geblieben zu sein scheint.

Schon im Eingange dieses Abschnitts wies Verfasser darauf hin, dafs es vielleicht in manchen Fällen möglich ist, das anorganische Salz einer Säure durch einen leicht spaltbaren Ester derselben zu ersetzen, wie es sich bei der Darstellung von Diazokörpern der Fettreihe (siehe dort) mit Amylnitrit in alkoholischen Lösungen doch ganz vortrefflich bewährt. Abgesehen von diesem Falle ist das Feld noch als so gut wie ganz unangebaut zu betrachten. Aber Versuche, ob sich nicht auf diesem Wege manches erreichen läfst, was jetzt Schwierigkeiten macht, mögen doch nicht unlohnend sein.

Weiter war schon im Kapitel Krystallisation die Rede davon, dafs Methylalkohol im grofsen Ganzen als Lösungsmittel in der Mitte zwischen Wasser und gewöhnlichem Äthylalkohol steht, und so ist Methylalkohol, wenn Lösung anorganischer Salze in Betracht kommt, meist weit geeigneter als Äthylalkohol. Schon Seite 110 finden wir die Zahlen angegeben, welche zeigen, wie viel besser er Ammoniak, Cyankalium, Jodkalium, Quecksilbercyanid löst, und gerade seine bessere Lösungsfähigkeit für Cyankalium scheint mir für die Herstellung vieler Cyanide, die durch Umsetzung der bebetreffenden Bromverbindungen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung erfolgt, von grofsem Interesse. Wir fahren hier nun in den Angaben Lobry de Bruyns,[4] den Methylalkohol betreffend, fort.

Die Löslichkeit von Natrium in Methylalkohol, oder genauer ausgedrückt von Natriummethylat in ihm ist erheblich gröfser, als jene von Natriumäthylat in Äthylalkohol. Man kann mit Methylalkohol bequem Lösungen bekommen, welche 0,1 bis 0,125 g Natrium im ccm enthalten. Die methylalkoholischen

[1] *B.* 16. 348. — [2] *B.* 24. 1112. — [3] *B.* 6. 389. — [4] *B.* 26. 268.

Lösungen, selbst wenn sie sehr konzentriert sind, haben vor den äthylalkoholischen auch den großen Vorzug, daß sie sich an der Luft nicht bräunen. Doch muß hierzu bei der Darstellung das Berühren mit organischen Körpern z. B. Korken, vermieden werden. Der Methylalkohol muß beim Zufügen des Natriums erst abgekühlt, später erwärmt werden. Solche Lösungen sind dann nach 6 Monaten noch unverändert, selbst ihr Titer zeigt nach dieser Zeit noch keine Abweichung.

Aus dem verschiedenen Verhalten der zwei konzentrierten Alkylatlösungen dem Sauerstoff der Luft gegenüber geht hervor, daß Natriumäthylat leichter oxydiert wird, (sein Alkoholgehalt leichter in Aldehyd übergeht), daß es also stärker reduzierende Eigenschaft besitzt als Natriummethylat, was bei der Reduktion von Nitroverbindungen von Interesse ist.

Während Chlor auf Äthylalkohol aufs heftigste einwirkt, indem beim Einleiten in 50 ccm von ihm die Temperatur nach 9 Minuten seinen Siedepunkt erreichte, war die des Methylalkohols nach 12 Minuten erst um 8° gestiegen. Methylalkohol löst bei 0° 27 % bei —11,5° 42 % Chlor.

Fügt man zu 10 ccm Äthylalkohol 0,5—1 ccm Brom, so treten starke Erwärmung und Aldehydgeruch auf. Beim Methylalkohol ist unter gleichen Umständen keine Einwirkung bemerkbar. Man kann auch größere Mengen Brom zu Methylalkohol gießen, wenn man nur für Abkühlung Sorge trägt. Eine Mischung, die 61,7 % Brom enthielt, zeigte nach 78 Tagen noch einen Gehalt von 57 % Brom.

Jod wird von beiden Alkoholen in ziemlich gleichen Mengen gelöst. Es wirkt auf Äthylalkohol langsam, auf Methylalkohol nicht meßbar ein.

Die Hygroskopizität des Methylalkohols ist etwas größer als die des Äthylalkohols. Unter gleichen Bedingungen waren an der Luft 150 ccm Methylalkohol in 24 Stunden bis auf 73 verdunstet und hatten 4,5 g Wasser absorbiert. Von 150 ccm Äthylalkohol waren noch 105 vorhanden, welche 3,4 g Wasser enthielten.

Indem Methylalkohol auch Hydroxylaminchlorhydrat löst, kamen BAMBERGER und RENAUD[1] folgender Art zu einer Lösung von freiem Hydroxylamin in ihm. Sie lösten nämlich 3,55 g scharfgetrocknetes Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Methylalkohol, und gaben zur Lösung unter Eiskühlung eine konzentrierte methylalkoholische Lösung von Natriummethylat, welche aus 3,7 g Metall hergestellt war.

Im vorangehenden Abschnitte besprochene Lösungsmittel etc. und gelöste Substanzen etc.

[1] *B.* 28. 1683.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Grundlagen der Methoden.
Anwendung der verschiedenen Methoden.
Verfahren von Hofmann: Anwendung der Luftleere.
Verfahren von V. Meyer: Luftverdrängung.
Verfahren von Beckmann: a) Gefriermethode.
b) Siedemethode.

Man führt zur Zeit Molekulargewichtsbestimmungen aus:

a) mittels Bestimmung des spezifischen Gewichts der Körper im Gaszustande (ehemals Dampfdichtebestimmung genannt).
b) mittels der Methode der Gefrierpunktserniedrigung.
c) mittels der Methode der Siedepunktserhöhung.

Von den zahlreichen Ausführungsarten, die für die Bestimmung der Dampfdichte, also der Methode *a*, im Laufe der Jahre angegeben worden sind, führen wir nur noch die zwei an, welche in ihrer Art nicht mehr übertroffen worden sind, nämlich die Hofmannsche, die mit der Toricellischen Lehre zu arbeiten gestattet, und das Victor Meyersche Luftverdrängungsverfahren. Weitere Methoden kommen gegenwärtig nicht mehr in Betracht, und wenn wir in der vorigen Auflage noch drei andere, im Anschlufs an die damaligen Anschauungen von Victor Meyer[1] über diesen Punkt wiedergegeben haben, so können wir diese nunmehr fortlassen.

[1] *B.* 15. 2777.

Die Grundlagen der drei Methoden.

a) Die Gasdichtebestimmungsverfahren gehen auf das Boyle-Mariottesche Gesetz zurück. Diesem zufolge verhalten sich alle Gase gegen Temperatur und Druck gleich. Das ist nur verständlich, wenn in gleichen Raumteilen aller Gase gleich viele Moleküle vorhanden sind. Folglich findet man das Molekulargewicht aller unzersetzt gasförmigen Substanzen, wenn man das spezifische Gewicht ihrer Gase mit dem des Wasserstoffgases, dessen Gewicht man gleich 1 setzt, vergleicht. Da aber, wenn man das spezifische Gewicht des Wasserstoffgases gleich 1 setzt, sein Molekulargewicht gleich 2 ist, weil das Molekül Wasserstoff aus zwei einzelnen Atomen H besteht, mufs man, um die Molekulargewichte vergleichen zu können, die durch Vergleichung mit dem Wasserstoffgas gefundenen spezifischen Gewichte der Gase mit 2 multiplizieren. Die spezifischen Gewichte der bei gewöhnlicher Temperatur konstanten Gase findet man ganz einfach durch direkte Wägung, mit der also, wenn man sie mit 2 multipliziert, auch zugleich ihr Molekulargewicht festgestellt ist. Da wir aber keine Wagen besitzen, welche heifse, mit den Gasen der betreffenden Substanzen gefüllte Gefäfse direkt zu wägen gestatten, so mufs für alle bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmigen Körper, die aber durch Erwärmen unzersetzt in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können, die direkte Wägung durch etwas anderes ersetzt werden. Diesem Zwecke dienen somit die gesamten in Vorschlag gekommenen Methoden der Dampfdichte, welche allesamt das durch direkte Wägung im Gaszustande nicht feststellbare spezifische Gewicht der Substanzen durch Rechnung zu finden ermöglichen.

b u. c) Die Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung beruht auf dem „osmotischen Druck“; nämlich darauf, dafs in einem Lösungsmittel befindliche Moleküle einer gelösten Substanz das Bestreben haben, sich in dem Lösungsmittel ganz gleichmäfsig zu verteilen, gerade so, wie sich Gase in dem Raume, in dem sie sich befinden, völlig gleichmäfsig ausbreiten, so dafs die Gröfse der Moleküle hinsichtlich des osmotischen Drucks keine Rolle spielt, sondern hierfür nur ihre Anzahl in Betracht kommt.

Die Gefrierpunktsmethode gründet sich nun speziell auf Folgendem: Erstens gefrieren Lösungen bei niedrigerer Temperatur als das Lösungsmittel für sich allein gefriert. Zweitens entspricht die durch die gelöste Substanz herbeigeführte Gefrierpunktserniedrigung genau der Konzentration der Lösung. Drittens wird der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels durch eine bestimmte Anzahl gelöster Moleküle um den gleichen Betrag herabgedrückt, ganz gleich wie diese Moleküle an sich beschaffen sein mögen, ganz gleich also, um es anders anszudrücken, welche Substanz auch in Lösung gebracht ist. Es ist wohl kaum nötig hervorzuheben, dafs mit diesem Lösen keine chemische Einwirkung der Substanzen aufeinander verbunden sein darf.

Die Siedepunktsmethode beruht auf den gleichen, soeben für die Gefrierpunktsmethode mitgeteilten Prinzipien, nur in entsprechender Weise auf sie übertragen. Also erstens sieden Lösungen höher als das lösende Mittel allein siedet. Zweitens entspricht die durch die gelöste Substanz herbeigeführte Siedepunktserhöhung genau der Konzentration der Lösung.

Drittens wird der Siedepunkt eines Lösungsmittels durch eine bestimmte Anzahl gelöster Moleküle um den gleichen Betrag erhöht ganz unabhängig von der Beschaffenheit dieser Moleküle an sich.

Anwendung der Methoden.

Von den 5 Methoden, die wir nunmehr beschreiben werden, ist ohne Zweifel das HOFMANNsche Verfahren das komplizierteste, aber es erfordert ganz wie das recht bequeme von VICTOR MEYER sehr wenig Substanz. Beide haben den grofsen Nachteil, überhaupt nur für unzersetzt flüchtige Körper brauchbar zu sein, während die Gefrier- und Siedepunktsmethoden nur die Löslichkeit des zu untersuchenden Körpers in einem für ihn indifferenten Lösungsmittel verlangen.

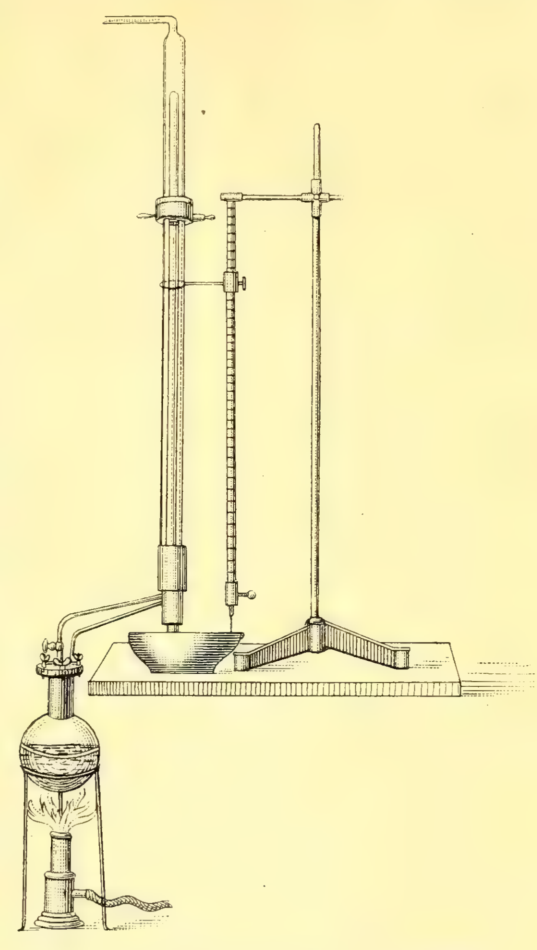


Fig. 73. Apparat zur Bestimmung der Gasdichte nach HOFMANN.

Die Siedemethode hat vor der Gefriermethode den Vorzug, das in kalten Lösungsmitteln zu schwer lösliche Substanzen sich nach ihr noch oft mühelos untersuchen lassen. Weil aber die Siedepunktskonstanten kleiner sind als die Gefrierpunktskonstanten, geben bei ihr die ungenauen Ablesungen am Thermometer zu gröfseren Ungenauigkeiten Veranlassung, als bei der Gefriermethode. Letztere wird deshalb für schon in der Kälte im Lösungsmittel leicht lösliche Substanzen, wo gröfsere Genauigkeit notwendig ist, in Anwendung bleiben, wenn auch ihre Ausführung mehr Aufmerksamkeit als die Siedemethode erfordert.

Methode von A. W. Hofmann[1] zur Gasdichtebestimmung im luftverdünnten Raume.

Man füllt eine etwa 1 m lange Glasröhre, deren eines Ende man vor der Lampe zugeschmolzen hat, mit Quecksilber, stülpt sie unter Quecksilber

[1] *B.* 1. 198 u. 9. 1304.

um, so dafs man in der Röhre einen luftleeren Raum von etwa 25 cm hat, und bestimmt die Höhe der Quecksilbersäule in dem Rohre über dem Spiegel des Quecksilbers in der Wanne als Barometerstand. Dabei ist vorausgesetzt, dafs, wie es das Verfahren durchaus verlangt, Röhre sowohl wie Quecksilber völlig rein[1] und trocken sind. Alsdann bringt man die abgewogene Substanz in einem kleinen Fläschchen in die Röhre, in der das Fläschchen in die Höhe steigt, und umgiebt diese mit einem Mantel, welcher oben in ein rechtwinkelig abgebogenes Rohr endigt. Der Dampf der als Heizflüssigkeit dienenden Materialien tritt unten ein (Fig. 73), und was sich kondensiert, läuft in den Siedekolben zurück: etwaige Dämpfe können oben durch das Rohr entweichen. Sobald die Substanz in den gasförmigen Zustand übergeht, drückt sie das Niveau des Quecksilbers herab. Nachdem dieses stationär geworden ist, stellt man das Pendelkathetometer ein und klebt, der Einstellung entsprechend, nach dem Erkalten des Apparates und der Entfernung des Glasmantels, einen Papierstreifen auf die Glasröhre. Man hat auf die Weise das Volum bestimmt, welches der Dampf am Schlusse des Versuchs einnahm. Um dieses Volumen in Kubikcentimetern zu wissen, hat man die Röhre nur noch bis zur Marke mit Quecksilber zu füllen und das so erhaltene Quecksilbervolum auf einer Wage, welche noch ein halbes Gramm angiebt, zu wägen. Der Quotient des Gewichts in Grammen durch das Volumgewicht des Quecksilbers giebt das Volum in Kubikcentimetern.

Die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau des in der Schale befindlichen Quecksilbers ist bestimmt, und das bei der Temperatur des Heizdampfes festgestellte Volumen wird auf 0° und 760 mm Barometerstand umgerechnet. Dies geschieht nach folgender Formel, welche das spezifische Gewicht des Dampfes auf Wasserstoff gleich 1 berechnet angiebt.

$$D = \frac{760\,(1 + 0{,}00365\,t')\,p}{V \,.\, 0{,}0012934 \,.\, B}$$

$$B = \frac{b}{1 + 0{,}00018\,t} - \left(\frac{b'}{1 + 0{,}00018\,t''} + \frac{b''}{1 + 0{,}00018\,t'} + s\right).$$

Es ist hierbei

D = das gesuchte spezifische Gewicht.
V = das Volumen des Dampfes bei t'.
t = die Zimmertemperatur.
t' = die Dampftemperatur.
t'' = die mittlere Temperatur der kalten nicht vom Dampf bespülten Quecksilbersäule.
p = das Gewicht der angewandten Substanz.
b = der auf 0° reduzierte Barometerstand.
b' = Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels.
b'' = Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels bei der Versuchstemperatur t'.
s = Spannkraft des Quecksilberdampfes bei der Dampftemperatur. 0,00018 ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers.

[1] Quecksilber reinigt man am bequemsten durch Destillation im luftleeren Raume in dem von Kersten, *Zeitschrift für Instrumentenkunde.* 1888. 136. angegebenen Apparate.

Spannkraft des Quecksilberdampfes in Millimetern (nach Regnault).

Temp.	Spannkr.	Temp.	Spannkr.	Temp.	Spannkr.
100°	0,75	180°	11,00	260°	96,73
120°	1,53	200°	19,90	280°	155,17
140°	3,06	220°	34,70	300°	242,15
160°	5,90	240°	58,82	320°	368,73

Methode von Viktor Meyer zur Gasdichtebestimmung durch Luftverdrängung.

Denkt man sich[1] ein Gefäfs von der in der Fig. 74 wiedergegebenen Form mit ungefähr 100 ccm Inhalt durch einen stets bis zu derselben Tiefe einzutreibenden Kautschukpfropfen, an dessen Stelle später ein Hahn getreten ist, verschlossen, in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur konstant werden. Es wird also aus der Abflufsröhre *a* bei *f* keine Luft mehr austreten, was leicht daran zu erkennen ist, dafs über der in einer Wanne unter Wasser befindlichen Öffnung *f* keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann über *f* eine mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gestülpt, der Hahn *d* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen und *d* schnell wieder verschlossen, so wird, vorausgesetzt dafs die Temperatur hoch genug ist, die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge bei *f* austreten, die mit der geteilten Röhre gemessen werden kann. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefäfses nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, dafs der Dampf nur den unteren Teil des Gefäfses erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch die Diffusion des Dampfes entstehende Fehler sehr gering werden.

Der spezielle Apparat[2] hat dann folgende Form erhalten. Das Gasentbindungsrohr *a* ist so eng wie möglich gewählt worden. Sein Durchmesser beträgt 1 mm, seine Länge 140 mm. Die Substanzmenge wird so gewählt, dafs ihr Dampf weniger als die Hälfte vom Rauminhalt des Glasapparats *b* einnimmt. Dieser letztere besteht aus einem cylindrischen Gefäfs von ca. 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge und 4—6 mm lichter Weite angeschmolzen ist. In einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr *a* angeschmolzen. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäfs in einen Glaskolben eingehängt, dessen Kugel etwa 80 ccm fafst, und dessen Hals ca. 520 mm Länge und 40 mm Durchmesser hat. Als Heizflüssigkeiten dienen auch hier: Wasser, Toluol (Sdp. 111°), Xylol (Sdp. 140°), Anilin (Sdp. 183°), Äthylbenzoat (Sdp. 213°), Amylbenzoat (Sdp. 262°), α-Naphthylamin (Sdp. 300°) und Diphenylamin (Sdp. 310°). Die Körper brauchen übrigens nicht rein zu sein, da beim Kochen unter Rückflufs ja auch Gemische konstante Siedetemperatur annehmen, und der Grad dieser bei der Rechnung nicht in Betracht kommt.

---

[1] *B.* 11. 1867. — [2] *B.* 11. 2254.

Für Temperaturen über 310° hält man eiserne, unten zugeschweiſste Röhren (Gasröhren) als Dampfmäntel vorrätig,[1] in welchem etwas Anthracen (Sdp. 335°), Antrachinon (Sdp. 368°) und Schwefel (Sdp. 444°) ein für allemal parat gehalten werden. Für noch höhere Temperatur (518°) dient eine Eisenröhre mit Phosphorpentasulfid,[2] welches man, weil es nicht luftbeständig ist, zweckmäſsig frisch bereitet, indem man roten Phosphor und Schwefel im Verhältnis von 2 zu 5 Gewichtsteilen zusammenschmilzt und das Produkt ohne Reinigung verwendet.

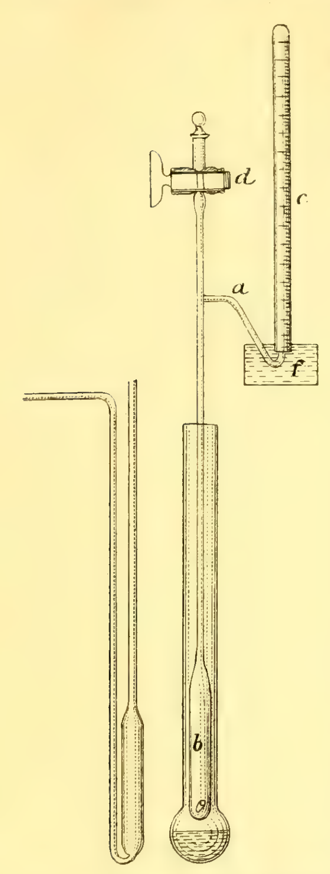


Fig. 74. Apparat zur Bestimmung der Gasdichte nach V. Meyer.

Für noch höhere Temperaturen, die aber bei organischen Substanzen wohl kaum vorkommen werden, dient ein Bad von geschmolzenem Blei.[3]

Die Ausführung der Dampfdichtebestimmung beginnt damit, das Glasgefäſs *b*, dessen Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, in den Dampfmantel einzuführen. Auf dem Boden des Gefäſses hat man, wie bereits erwähnt, etwas Asbest, Sand oder wohl auch Quecksilber gebracht. Das Entbindungsrohr *a* läſst man in einer Wanne unter Wasser münden, die obere Öffnung des Glasapparats trägt als Verschluſs die Mahlmann'sche Fallvorrichtung,[4] welche darinbesteht, daſs sich oben im Halse des Apparats, wenige Centimeter unter dem Stopfen, ein Glashahn mit sehr weiter Durchbohrung befindet, welche das Eimerchen bequem passieren kann. In den kleinen Raum zwischen Glashahn und Stopfen wird die abgewogene Substanz nach dem Konstantwerden der Temperatur gebracht, und durch Drehung des Hahnes wird bewirkt, daſs sie in das Gefäſs stürzt. Darauf stülpt man sogleich eine bereits in der Wanne parat stehende, mit Wasser gefüllte graduierte Röhre, wie sie für Stickstoffbestimmungen dient, über die Mündung des Entbindungsrohrs. Nach etwa $^1/_4$ Minute verdampft die Substanz und drängt in raschem Strome eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die Röhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, öffnet man den Stopfen, stellt die Meſsröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so daſs das Niveau innerhalb und auſserhalb des Rohrs gleich steht, liest nach einiger Zeit das Luftvolumen ab, notiert Barometerstand und Temperatur des Wassers im Cylinder, und hat nun alle Daten zur Berechnung der Dichte, die sich aus der Formel

[1] *B.* 17. 1335.
[2] Die Verwendung des Phosphorpentasulfids für Dampfdichtebestimmungen rührt schon von Hittorf (*Pogg. Ann.* 126. 193) her.
[3] *B.* 11. 2255. — [4] *Z. P.* 1. 157.

$$D = S \frac{(1 + 0{,}003665\, t) . 587780}{(B - w) . V}$$

ergiebt.

Es ist hierbei:

S = Gewicht der angewandten Substanz.

B = der auf 0^0 reduzierte Barometerstand.

w = Tension des Wasserdampfs bei der Temperatur t.

V = das gemessene Luftvolum.

t = die Temperatur des Zimmers bezw. des Wassers im Cylinder.

Das Abwägen der zu untersuchenden Körper geschieht in Eimerchen; feste Substanzen bringt man in die Form von Stäbchen, die man ohne Anwendung eines Gefäfses in den Apparat stürzen läfst. Ihre Bereitung gelingt bei schmelzbaren Substanzen mit grofser Leichtigkeit folgendermafsen:[1] Man bringt die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt von der geschmolzenen Masse in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre so viel auf, dafs dieselbe etwa $^2/_3$ damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist sehr rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einzelnen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme hin und her, dafs die im Innern befindliche Substanz nur an den Stellen, an welchen sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so läfst sich mittels eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines gleich dicken Stäbchens aus der Röhre hinausschieben. Die Anwendung derartiger Stäbchen empfiehlt V. Meyer wegen der überaus grofsen Bequemlichkeit beim Aufbewahren, beim Abwägen und beim Einführen in den Dampfdichtebestimmungsapparat ganz allgemein. Man verwendet höchstens 0,1 g Substanz, damit ihr Dampf sicher weniger als 50 ccm beträgt.

Bei Körpern, auf welche Sauerstoff einwirkt, füllt man das Gefäfs b (Fig. 74) vor dem Versuche an Stelle der Luft mit trockenem Stickstoff, welchen man mittels einer Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefäfses reicht, bis zur völligen Verdrängung der Luft einleitet; oder man bedient sich solcher Gefäfse, welche ein in der abgebildeten Art angeschmolzenes Glasrohr[2] tragen, das den Stickstoff vom Boden aus einzuleiten gestattet.

Zur Darstellung von sehr reinem Stickstoff in grofsen Mengen verfährt man nach Berthelot und Recoura[3] am besten so, dafs man den Sauerstoff der Luft zunächst durch metallisches Kupfer und Ammoniak und hernach völlig durch Kupferchlorür absorbiert. Solcher Stickstoff wird durch den elektrischen Funken in keiner Weise beeinflusst.

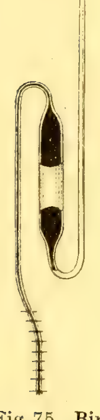
Methoden von Beckmann zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode und nach der Siedemethode.

Das Thermometer.

Für beide Bestimmungsarten werden besondere, von Beckmann für den Zweck angegebene Thermometer verwendet. Sie gestatten, sie für jede Temperatur, die bei diesen Bestimmungen vorkommt, benutzen zu können. Dabei

[1] *B.* 23. 133. — [2] *B.* 21. 688. — [3] *B.* 26. *R* 173.

umfaſst die eigentliche Teilung nur etwa 5 bis 6 Grade, die ihrerseits in hundertstel Grade geteilt sind. Da die Länge jedes Grades etwa 4 cm beträgt, so kann man, indem man die Skala mit der Lupe abliest, noch die zehntel der hundertstel Grade ablesen, und so ein tausendstel Grad noch mit Sicherheit schätzen. Erreicht wird dieses dadurch, daſs oben über der Kapillare ein birnförmiges Gefäſs angeschmolzen ist, in dem sich etwas überschüssiges Quecksilber befindet, wie wir es auf der Abbildung 75 sehen. Den in der Erweiterung befindlichen Quecksilbervorrat kann man nach Belieben mit dem Quecksilberfaden der Kapillare vereinigen oder von ihm trennen. Sei der Schmelzpunkt des Lösungsmittels t^0, der Wert in Graden der Erweiterung $a = t'$, und der Punkt Skala, auf den man das Thermometer einzustellen wünscht $= t''$, so erwärme man das Thermometer in einem Bade von der Temperatur $t + t' + t''$, und klopfe das herausfallende Quecksilber ab.


Fig. 75. Birnförmiges Reservegefäſs des Thermometers.

Der Quecksilbervorrat in dem Thermometer ist so groſs, daſs davon beim Eintauchen in das Eis die Kapillare bis zum oberen Teil der Skala gefüllt wird. Gesetzt nun, man wolle Gefrierpunktsbestimmungen in Eisessig ausführen, so muſs so viel Quecksilber aus der Kapillare entfernt werden, daſs bei 16⁰ und darunter Ablesungen gemacht werden können. Zu dem Behufe taucht man das Instrument in Wasser von 17—18⁰, und schleudert darauf das aus der Kapillare ausgetretene Quecksilber durch einen kurzen Stoſs nach abwärts auf den Boden des Reservegefäſses. Beim Abkühlen wird nun die Temperatur auf der Skala ablesbar werden, wenn nicht, wird das Abschleudern wiederholt. War zuviel Quecksilber entfernt, so läſst sich der Schaden schnell wieder gut machen, indem man durch leichtes seitliches Anklopfen an das Reservegefäſs Quecksilbertröpfchen in die Nähe der Kapillare verspritzt und diese mit dem durch Wärme überzutreibenden Quecksilberfaden zusammenfliessen läſst, bis derselbe beim Abkühlen die gewünschte Länge zeigt. Die Vereinigung des gesamten Quecksilbervorrats geschieht leicht, indem man das Thermometer umkehrt, etwas Quecksilber in das Reservegefäſs treten läſst und nun schwach nach unten aufstöſst. Ein Zurückfallen des abgetrennten Quecksilbers ist bei der getroffenen Anordnung ausgeschlossen, aber auch ein Loslösen des Quecksilbers von der Kapillare, wenn es teilweise in das Reservegefäſs übergetreten ist, findet beim Arbeiten niemals statt. Man kann also auch etwaige schwerlösliche Körper sonder Bedenken ohne Entfernung des Thermometers durch höheres Erwärmen und Rühren in Lösung bringen.

Damit das Thermometer bei Temperaturen von 100⁰ und darüber sich von Unregelmässigkeiten dauernd frei halte, muſs nach späteren weiteren Angaben Beckmanns[1] bei der Herstellung das Quecksilber aufs Sorgfältigste ausgekocht und die Luft so weit als irgend möglich entfernt werden. Die von Götze-Leipzig gefertigten Instrumente waren nach mehrjährigem Gebrauch bei den verschiedensten Temperaturen noch fehlerfrei. Nebenstehend ist die von Beckmann zuletzt angegebene für Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen Verwendung findende spezielle Form abgebildet.

[1] *Z. P.* 15. 672.

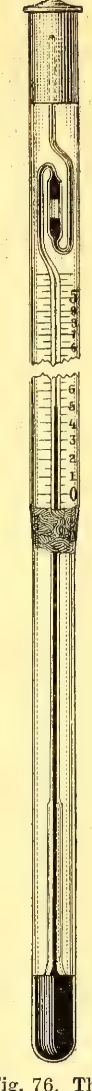


Fig. 76. Thermometer nach BECKMANN für Molekulargewichtsbestimmungen. Skala in Wirklichkeit 25 bis 30 cm lang.

Über die Handhabung dieser Thermometer sagt er weiter Folgendes. Das Quecksilber kann aus dem Hauptgefäſs in das Reservegefäſs durch Erwärmen im Dampf des Lösungsmittels, in einem Ölbad oder auch, mit einiger Vorsicht, über freier Flamme gebracht werden. Um das in den oberen Teil des Reservegefässes übergetretene Quecksilber von der Kapillare abzuschleudern, klopft man das mit der einen Hand in der Mitte gefaſste Thermometer mit dem oberen, das Reservegefäſs enthaltenden Ende leicht gegen die andere Hand. So wenig empfindlich das an der Kapillare hängende Quecksilber gegen Aufstoſsen des Instrumentes in senkrechter Richtung ist, so leicht gelingt es durch Anklopfen Quecksilber abzulösen. Steht beim folgenden Erhitzen auf den Siedepunkt des Lösungsmittels der Kapillarfaden nicht an der gewünschten Stelle der Skala, so wird entweder aufs neue Quecksilber abgeschleudert oder davon dadurch in die Kapillare zurückgeführt, daſs man durch Anklopfen ein geeignet groſses Quecksilbertröpfchen an die Kapillare bringt und durch Erwärmen des Hauptgefäſses eine Vereinigung seines Quecksilbers mit dem an der Kapillare befindlichen bewirkt. Schlieſslich nimmt man gewöhnlich alle im Reservegefäſs etwa verspritzten Tröpfchen Quecksilber mit der am Boden befindlichen Masse desselben auf.

Auſser durch Erwärmen kann das Quecksilber auch dadurch in das Reservegefäſs übergeführt werden, daſs man das Thermometer umkehrt und dessen Metallkappe so lange leicht nach unten aufstöſst, bis sich im Hauptgefäſs das Quecksilber an einer Stelle von der Glaswand ablöst und so weit in die Kapillare getrieben wird, daſs es darin von selbst weiter abwärts flieſst. Beläſst man das Thermometer in dieser Stellung, so füllt sich schlieſslich das Reservegefäſs vollkommen. Kehrt man darauf mit der Vorsicht, daſs Quecksilber nicht von der Kapillare abfällt, das Thermometer um, so flieſst das Quecksilber aus dem Reservegefäſs wieder ab. Soll also Quecksilber aus dem Reservegefäſs entfernt werden, so braucht man nur durch Umkehren und Abflieſsenlassen von Quecksilber aus dem Hauptgefäſs das Metall mit dem an die Kapillare geschleuderten Teil desselben zu vereinigen und sodann das Thermometer wieder in normale Stellung zu bringen. Hieraus ergiebt sich auch, wie solche Thermometer wieder in Ordnung gebracht werden können, welche beim Versand, wie mehrfach geglaubt wurde, unbrauchbar geworden sind. Beim Verschicken kommt es leicht vor, daſs sich durch Umkehren und Erschüttern das Reservegefäſs ganz mit Quecksilber füllt, dann aber durch erneutes Umstürzen der Kapillarfaden am Reservegefäſs reiſst und zurückflieſst.

Man hat versucht durch Erwärmen des Haupt- oder des Reservegefäſses eine Vereinigung des Quecksilbers zu bewirken, dabei zumeist aber das Thermometer zu Schaden gebracht. Durch Umkehren des Thermometers und Abfliessenlassen des Quecksilbers erreicht man diese Vereinigung ohne Schwierigkeit.

Weiter macht Beckmann darauf aufmerksam, dafs bei Arbeiten unterhalb Zimmertemperatur gelegentlich aus folgendem Grunde Störungen entstehen können. Wird das Reservegefäfs, während es im oberen Teile Quecksilber enthält, einseitig stärker erwärmt, z. B. durch Stellen in die Sonne, so bedeckt sich die kältere Seite allmählich mit einem Anflug von Quecksilber. Durch Abdestillieren des Metalls mufs aber natürlich die Einstellung des Thermometers verändert werden.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

Der von Beckmann[1] hierfür angegebene Apparat hat folgende Gestalt. Das Gefäfs, welches die zu prüfende Flüssigkeit aufnimmt, besteht aus einem starkwandigen grofsen Probierrohr, welches seitlich einen Stutzen trägt, behufs Einfüllung der Substanz. Um eine Bestimmung auszuführen, giebt man in das zuvor mit einigen scharfkantigen Platinschnitzeln beschickte und tarierte Probierrohr, welches bis zum Stutzen etwa 25 ccm fafst, ungefähr 15 g Lösungsmittel, trocknet den oberen Teil des Rohrs mittels Filtrierpapier und wägt nun bis auf Centigramme genau. Nachdem der aus dickem Platindraht bestehende Rührer eingelassen ist, wird das Thermometer vermittelst Kork aufgesetzt. Um das Probierrohr befestigt man zunächst mit Kork einen weiteren Cylinder *B*, der als Luftmantel dient, erst dieser wird in das Batterieglas eingesenkt, welches mit Kühlflüssigkeit gefüllt ist.

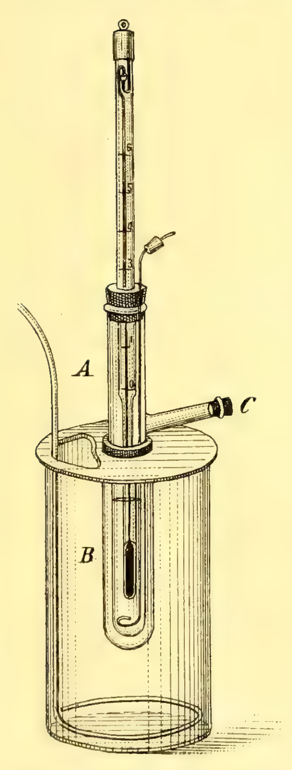


Fig. 77. Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung.

Zweckmäfsig hält man die Temperatur in dem Batterieglase etwa $2—5^{0}$ unter dem Erstarrungspunkt der zu prüfenden Flüssigkeit. Beim Arbeiten mit Eisessig läfst sich eine zu hohe Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken und Umrühren mit dem äufseren Rührer herabdrücken. Wird Benzol, welches bei rund $5{,}5^{0}$ schmilzt, verwendet, so füllt man das äufsere Glas zum grofsen Teil mit Eisstücken, und läfst es dann voll Wasser laufen. Die Sorge um die äufsere Temperatur fällt hier bei genügend vorhandenem Eis fort, bis der Gefrierpunkt der zu prüfenden Lösung unter 2^{0} sinkt. Wird stärkere Abkühlung nötig, wie es bei der Anwendung von Wasser von vornherein der Fall ist, so giebt man zu der Mischung von Eis und Wasser im äufseren Gefäfs unter Umrühren so viel Kochsalz, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Ein beständiges Sichtbarbleiben des Gefriergefäfses ist ganz überflüssig. Nach einiger Übung braucht man die äufsere Temperatur gar nicht mehr mit dem Thermometer

[1] *Z. P.* 2. 639 (1888).

zu kontrollieren. Die Schnelligkeit, mit welcher die Temperatur im innern Gefäfse sinkt, genügt zur Beurteilung.

Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit unter ihren Gefrierpunkt wird für den Beginn der Krystallisation Sorge getragen und das bei beständigem Rühren nun rasch steigende Quecksilber des Thermometers giebt in seinem höchsten Stand den Gefrierpunkt an.

Zur Einleitung der Krystallabscheidung wurde anfangs etwas von dem gefrorenen Lösungsmittel zugegeben. Welche Mifsstände dieses aber mit sich bringt, liegt auf der Hand. Ein kleines Partikelchen festes Benzol oder Wasser zu einem bestimmten Zeitpunkt ins Gefriergefäfs zu bringen, hält schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schwer, im Hochsommer zeigt sich auch für den Eisessig die gleiche Unbequemlichkeit. Gröfsere Partikel würden aber das Lösungsmittel in schwer kontrollierbarer Weise vermehren. Daraufhin wurde dann das Einwerfen von Krystallen überhaupt zu vermeiden gesucht.

Deshalb ist später, um einer Überkühlung des Lösungsmittels möglichst vorzubeugen, das Probierrohr mit Platinschnitzeln und mit einem auf- und abgehenden Erschütterungen erzeugenden Rührer versehen worden. Bei Anwendung von Benzol hat dieses den Erfolg, dafs der Quecksilberfaden nur wenige hundertstel Grade unter den Gefrierpunkt sinkt, um sich infolge einer geringen feinpulverigen Krystallausscheidung alsbald sehr genau auf den Gefrierpunkt einzustellen. Eisessig läfst sich unter diesen Bedingungen etwas stärker, bis zu $0,5^0$, Wasser bis zu 1^0 überkühlen. Für die Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels ist die in letzteren beiden Fällen auftretende stärkere Eisabscheidung ohne Belang.

Nachdem der Gefrierpunkt des Lösungsmittels auf diese Weise bestimmt und nach Auftauen des abgeschiedenen Eises durch wiederholte Bestimmung auf seine Konstanz geprüft worden ist, wird die zu untersuchende Substanz durch den Stutzen eingeführt und nach erfolgter Lösung — dem Stutzen anhaftende Partikel können durch Neigen weggespült werden — der Gefrierpunkt aufs neue zweimal bestimmt. Durch Subtraktion erfährt man ohne weiteres die stattgehabte Erniedrigung. Nach Zufügen einer weiteren Menge Substanz kann sofort die Bestimmung für höhere Konzentration angeschlossen werden.

Bei der Untersuchung von Lösungen tritt mit steigender Konzentration immer mehr die Notwendigkeit hervor, eine stärkere Überkühlung möglichst zu vermeiden, d. h. die Menge des ausfrierenden Lösungsmittels möglichst zu beschränken. Da nur dieses sich ausscheidet, mufs mit dessen Entfernung die zurückbleibende Lösung konzentrierter werden, und einen immer niedrigeren Schmelzpunkt zeigen. Die möglichen Fehler werden bei obigem Verfahren um so gröfser, wenn, wie das besonders bei Eisessig und Wasser der Fall ist, durch die gelöste Substanz die Krystallabscheidung in höherem Mafse, unter Umständen um viele Grade hintangehalten wird. Aber auch in diesen Fällen kann man ohne Einbringen von Eis einen hohen Grad von Genauigkeit erreichen. Nachdem Eisausscheidung durch Abkühlung ohne Luftmantel bei kräftigem Umrühren hervorgerufen ist, läfst man während kurzer Ruhe am Boden des Gefriergefäfses eine ganz dünne Schicht des Lösungsmittels anfrieren, taut sodann die in der Flüssigkeit schwebende feinzerteilte Abscheidung, welche viel leichter zergeht als die dünne Eiskruste, fast völlig

auf, sistiert weitere Erwärmung durch Einsetzen in Luftmantel und Kühlflüssigkeit und führt, wenn das Thermometer zu sinken beginnt, die Bestimmung wie früher aus. Durch einige Übung gelingt es leicht, den Versuch so zu leiten, dafs bei einer Überkühlung von 0,1° und kleineren Bruchteilen von Graden bereits genügend feinzerteiltes Eis ausgeschieden ist, um das Thermometer wieder ansteigen zu lassen.

Zur Vermeidung grober Täuschungen verlasse man sich bei diesen Versuchen nie auf den Gang des Quecksilberfadens allein, sondern betrachte die

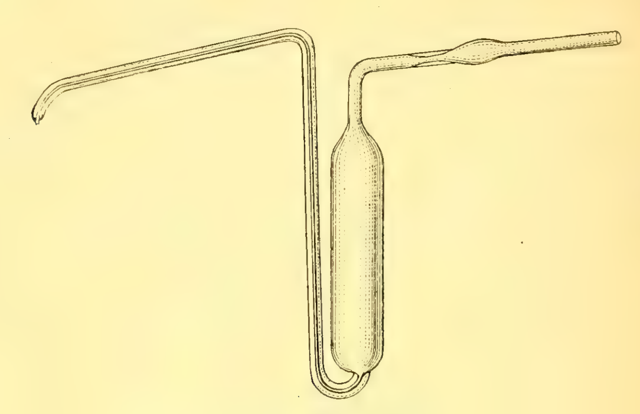


Fig. 78. Einfüllpipette..

Beobachtung nicht eher als sicher, bis man sich von der wirklich erfolgten Abscheidung fein zerteilten Eises überzeugt hat.

Für die Einführung von Flüssigkeiten bedient man sich nach Beckmann des Apparates Figur 78. Er wird gefüllt indem man die Kapillare, welche unten am cylindrischen Gefäfs angeschmolzen ist, in die Flüssigkeit eintaucht, das obere Knierohr zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr verbindet und dann ansaugt. Die Entnahme von Substanz geschieht durch Einblasen, während die Kapillare in den Stutzen geschoben ist. Eines vollkommenen Abtropfens halber ist die Kapillare an der Mündung abwärts gebogen und schief abgeschliffen. Auch sehr leicht flüchtige Flüssigkeiten können vor einem Verdunsten bewahrt werden, wenn man die Kapillare recht eng nimmt, und das obere Rohr, wie die Figur zeigt, an einer Stelle kapillar auszieht.

Ausführung der Bestimmung selbst.

Die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung gestaltet sich sonach etwa folgender Art. Man stellt zuerst das Thermometer für das betreffende Lösungsmittel, sagen wir Benzol, ein, d. h. man sorgt dafür, dafs der Quecksilberfaden im erstarrenden Benzol sich etwa 0,5° vom oberen Ende der Skala des Thermometers entfernt einstellt. In das Gefriergefäfs giebt man alsdann etwa 15 g Benzol, und füllt den äufseren Raum mit Eis und Wasser ziemlich voll. Die Abkühlung durch die das Gefriergefäfs umgebende Luftschicht er-

folgt recht gleichmäſsig, wenn man das Benzol mit dem Rührer von Zeit zu Zeit rührt. Schlieſslich tritt Abkühlung bis unter den Erstarrungspunkt des Benzols ein. Rührt man jetzt stark, so beginnt dessen Erstarren. Gleichzeitig steigt das Thermometer etwas. Man liest mit der Lupe den höchsten Stand ab, welchen es erreicht. Dieses ist der Erstarrungspunkt des Benzols. Nun nimmt man das Gefäſs aus dem Kühlapparat und beim Benzol erreicht man schon durch Anwärmen mit der Hand ein Wiederschmelzen. Hierauf bestimmt man nochmals seinen Erstarrungspunkt, und ebenso ein drittes Mal. Die Differenz soll dabei nicht mehr als 5 Tausendstel Grad betragen.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung führt man nun absatzweise aus, indem man vom zu untersuchenden Material nach und nach immer mehr in das Lösungsmittel bringt, jedesmal den Erstarrungspunkt bestimmt und so fort.

Das gesuchte Molekulargewicht wird nach der Gleichung $M = c \cdot \frac{p}{t}$ berechnet.

Hierin bedeutet:

M das gesuchte Molekulargewicht,
c ist die Konstante des gewählten Lösungsmittels,
p ist der Prozentgehalt des Lösungsmittels an gelöster Substanz,
t ist die in Graden Celsius ausgedrückte Depression des Erstarrungspunktes.

Konstanten häufig gebrauchter Lösungsmittel:

Ameisensäure	27,7	Naphtylamin	78
Benzol	50	Palmitinsäure	44
Diphenylamin	88	Phenol	72
Eisessig	39	Wasser	18,5
Naphtalin	69		

Die Wahl des Lösungsmittels, als welche für die meisten Laboratoriumsversuche Benzol, Eisessig und Phenol ausreichen, hat also vor allem von dem Gesichtspunkte aus zu erfolgen, daſs dasselbe chemisch auf die Substanz, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, ohne jede Einwirkung ist. Hinsichtlich des Phenols sei bemerkt, daſs man mit Steinkohlenteerphenol und mit synthetischem Phenol etwas voneinander abweichende Zahlen erhält, wohl, weil die Konstante selbst der reinsten Karbolsäure nicht mit der des auf synthetischem Wege dargestellten Produktes zusammenfällt.

Bei Anwendung des von Eykman[1] besonders empfohlenen Phenols (Erstarrungspunkt 40—42°) stellt man das mit Wasser von 35—37° gefüllte Kühlgefäſs auf eine Asbestplatte und erhält mit einer kleinen Flamme die Temperatur annähernd 3—6° unter dem Erstarrungspunkt. Das im Gefrierrohr über freier Flamme geschmolzene Phenol wird zunächst durch direktes Eintauchen ins Kühlwasser und beständiges Umrühren zum Erstarren gebracht, was ohne erhebliche Überkühlung einzutreten pflegt. Nach Ablesung der annähernden Erstarrungstemperatur verflüssigt man den Röhreninhalt unter Rühren über der Flamme bis auf einen kleinen Krystallrest

[1] *Z. P.* 2. 964.

und läfst nun die Abkühlung im Luftmantel erfolgen. Mit der Vorsicht, die noch vorhandenen Krystallpartikeln nicht ganz zu verflüssigen, weil sonst das Wiedererstarren ohne Impfung mit Phenolkrystallen kaum eintritt, wird zeitweilig und sobald die Temperatur bis in die Nähe des Gefrierpunktes gesunken ist, vorübergehend etwas stärker gerührt. Das Quecksilber steigt, während man langsam weiter rührt, bald bis zum Maximum, dem Erstarrungspunkt, um dort längere Zeit zu verweilen.

Die Mengen, in welchen man die zu untersuchenden Substanzen in etwa 4 Abschnitten in das Lösungsmittel giebt, sowie die erzielte Genauigkeit der Resultate ersehen wir aus folgenden Angaben Beckmanns,[1] die sich auf Benzol als Lösungsmittel beziehen:

Prozentgehalt der Lösung	Schmelzpunktserniedrigung	Daraus berechnetes Molekulargewicht	Prozentgehalt der Lösung	Schmelzpunktserniedrigung	Daraus berechnetes Molekulargewicht
für Aceton $(CH_3)_2CO = 58$			Benzaldehyd $C_6H_5.CHO = 106$		
0,473	0,405	57,2	0,511	0,245	102
1,458	1,220	58,6	2,093	1,000	103
4,592	3,615	62,2	6,879	3,130	108
7,162	5,365	65,4	12,180	5,245	114
für Acetophenon $C_6H_5COCH_3 = 120$			für Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2CNOH = 197$		
0,948	0,405	115	0,237	0,055	211
4,001	1,650	119	0,525	0,115	224
8,085	3,235	123	0,782	0,160	239
14,170	5,425	128	1,563	0,295	260

Einbringen der Substanz.

Das Einbringen von Flüssigkeiten in den Apparat ist mit der angegebenen Pipettenform sehr leicht zu erreichen. Die Anzahl der Tropfen, die man einlaufen läfst, giebt schon einen Anhalt für das Gewicht. Feste Substanzen bringt man am besten mittels einer kleinen Presse in Stangenform, wägt ein Stückchen ab, und wirft es in den Apparat.

Gernhardt hat hierzu die in den Figuren 79, 80, 81 abgebildete Hand-Pastillenpresse konstruiert, welche nach Beckmann[2] dem Laboratoriumsbedürfnis völlig entspricht.

Man wird die Substanzen immer nur so stark zusammenpressen, als es die Notwendigkeit erfordert, damit die Löslichkeit möglichst wenig erschwert wird. Für empfindliche Substanzen läfst Beckmann die Teile der Presse aufser aus Metall nach Bedürfnis auch aus Porzellan oder Glas bezw. aus Elfenbein oder Ebonit herstellen.

Man hat hernach natürlich vor allem dafür zu sorgen, dafs vollständige Lösung erzielt wird, wozu man auch anwärmen darf, da ja selbst ein wenig

[1] *Z. P.* 2. 717. — [2] *Z. P.* 15. 671.

hierbei in das Vorratsgefäſs tretendes Quecksilber, wie beim Thermometer erwähnt wurde, nicht abfällt.

Sind Substanzen unzersetzt schmelzbar, so wird man sie in Stäbchenform bringen können, wie es im Luftverdrängungsverfahren Seite 153 beschrieben ist.

Sieht man sich aber gezwungen, die Substanz als Pulver einzuführen, so geschieht das am besten nach dem Einschlieſsen in Platindrahtnetz. Aus

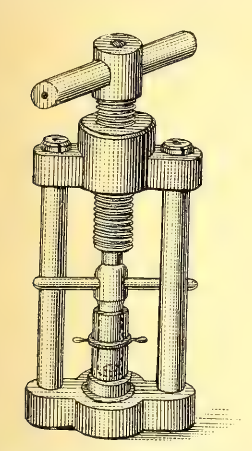


Fig. 79. Pastillenpresse.

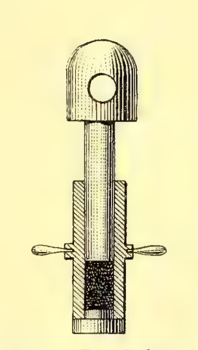


Fig. 80. Die Substanz wird zuammengepreſst.

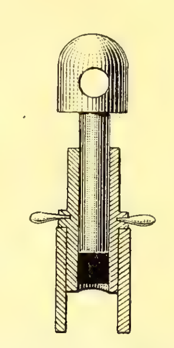


Fig. 81. Die Pastille wird herausgepreſst.

engmaschigem Platindrahtnetz stellt man ein kleines Eimerchen her, wägt und füllt mit Hilfe eines oben trichterförmig erweiterten Hohldrahtes und eines Stopfdrahts die Substanz ein, faltet oben das Drahtnetz zusammen und wägt wieder. Zur Not läſst sich pulverige Substanz auch aus einem hinreichend langen Wägerohr in den Apparat bringen, indem man durch Drehen und Klopfen die Substanz entleert oder das hintere Ende des Wägerohrs mit einem Glasstabe verschlieſst, der vorgeschoben werden kann. Durch Nachspülen mit etwas Lösungsmittel wird sodann aus dem Tubus die etwa anhaftende Substanz entfernt.

Schluſsbemerkung.

Es sei darauf hingewiesen, daſs die Methode fast stets brauchbare Resultate, die etwa bis $5^0/_0$ vom zu erwartenden Molekulargewicht abweichen, giebt. Ergiebt sich jedoch bei Bestimmungen, wie es zuweilen vorkommt, daſs die gefundenen Werte etwa nur halb so groſs wie erwartet ausfallen, so wiederhole man sie mit einem anderen Lösungsmittel. Denn auch ohne daſs an eine chemische Einwirkung der Substanz auf das Lösungsmittel zu denken ist, kommen Fälle vor, in denen die erhaltenen Zahlen mit dem Molekulargewicht der Substanz nicht übereinstimmen.

Der im vorangehenden beschriebene Apparat mit Vorrichtung zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit (Fig. 77) reicht fast in allen Fällen aus, indem bei dem schnellen Arbeiten, das er gestattet, die Hygroscopität der Lösungs-

mittel im Apparate keinen erwähnenswerten Fehler veranlafst. Der Gefrierpunkt von Flüssigkeiten wird nämlich bei Zutritt von gewöhnlicher Luft vielfach dadurch zu niedrig gefunden, dafs aus derselben geringe Mengen Wasser ins Lösungsmittel übergeführt werden. Für Körper, welche sich schnell lösen und Erniedrigungen von 2 Decigraden und mehr liefern, wird man mit dem erst beschriebenen Apparat auskommen und man wird es fast immer einrichten können, dafs man das erreicht. Löst sich eine Substanz aber nur sehr träge, vielleicht in 15—30 Minuten, und in nur so geringem Mafse auf, dafs die Erniedrigung weniger als ein oder zwei Decigrade beträgt, so ist ein völliger Abschlufs von Luftfeuchtigkeit erforderlich.

Bei dem von Beckmann[1] hierfür konstruierten Apparat[2] wird der Zweck dadurch erreicht, dafs man das Eindringen von feuchter Luft durch einen Gegenstrom trockener Luft verhindert.

In dem oberen etwas erweiterten Ende des Gefrierrohrs, *A*, ist vermittels eines weichen Gummistöpsels 1) das Centigrad-Thermometer, *D*, 2) der vertikale Teil des Trockenrohrs, *F*, befestigt. Der durch letzteres hindurch ziemlich anschliefsend geführte Rührer, *E*, läfst sich ohne merkliche Reibung auf und nieder bewegen und besteht aus einem dicken Platindraht oder, der geringeren Kostspieligkeit halber, aus einem Glasstab, an dessen unterem Ende vermittels Einschmelzglases ein starker Platindrahtring befestigt ist. Als Handhabe streift man über das obere Ende ein Kniestück von Gummischlauch, wie es aus den bekannten Friedländerschen Modellen zur Versinnlichung der Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms[3] durch Beseitigung zweier Enden leicht gewonnen wird. (Um bei einer längeren Unterbrechung des Versuchs den Apparat verschliefsen zu können, braucht man nur den Gummischlauch über das obere Ende des Rohres *F* zu schieben.)

Das Einwägen oder Einpipettieren des Lösungsmittels in das Gefrierrohr kann sowohl vor wie nach dem Anbringen der obigen Vorrichtungen geschehen, im letzteren Falle durch den seitlichen Tubus, welcher je nach dem Lösungsmittel mit Kork, Kautschuk oder Glas zu verschliefsen ist. Falls der Rührer sich schwer bewegt und mit dem Thermometer nicht parallel läuft, wird das Vertikalrohr von *F* mit einer Schnur oder einem Gummiband an das Thermometer herangezogen oder durch Zwischenschieben eines Korkstückes in die richtige Lage gebracht.

In das Kugelrohr bringt man so viel konzentrierte Schwefelsäure,[4] dafs dieselbe das Verbindungsstück der Kugeln füllt und leitet nun während der nach den früheren Angaben auszuführenden Bestimmungen einen so lebhaften Strom trockener Luft hindurch, dafs die einzelnen Blasen derselben eben nicht mehr zu zählen sind. Ein Verspritzen von Schwefelsäure aus der

---

[1] *Z. P.* 7. 327.

[2] Die im Folgenden erwähnten Vorrichtungen können von F. O. R. Götze in Leipzig bezogen werden. Bei der ausführlichen Beschreibung dürften dieselben übrigens allerorten leicht herzustellen sein.

[3] Victor Meyer, *B.* 23, 572.

[4] Dieselbe wird am besten mit einer Pipette aus der Standflasche entnommen da am Halse der Gefäfse die Säure oft stark wasserhaltig ist. Vor jeder neuen Versuchsreihe spült man das Kugelrohr mit Wasser, Alkohol, Äther, saugt Luft hindurch und versieht es mit neuer Säure.

grösseren Kugel ist durch ein eingeschmolzenes Schutzplättchen aus Glas unmöglich gemacht. Die Erweiterung am oberen vertikalen Teil von *F* soll zum besseren Schutz des Gefrierrohres einen kleinen Vorrat von trockener Luft bergen.

Zur Erzeugung des Luftstromes eignet sich das Tisch-Wassergebläse nach Beutell mit der Abänderung von Bömer,[1] indessen läſst sich auch jedes Wassertrommelgebläse anwenden.

Die das Gebläse verlassende Luft hat zunächst zwei gewöhnliche Trockentürme mit Schwefelsäurebimsstein zu passieren und tritt dann durch einen langen, die völlig freie Handhabung des Gefrierrohres gestattenden Gummischlauch in das Kugelröhrchen. Die in diesem vorhandene Schwefelsäure hält geringe Mengen Wasser zurück, welche durch Diffusion oder sonst wie in den Gummischlauch gelangten.

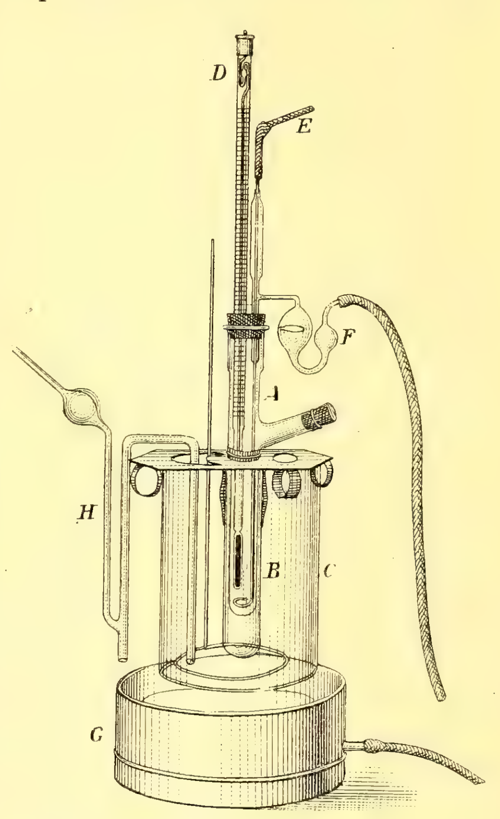


Fig. 82. Apparat mit Vorrichtung zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit.

Der Apparat hat im Vergleich zu früheren nach der vorstehenden Abbildung aus Bequemlichkeitsrücksichten noch folgende Änderungen erfahren. An den Metalldeckel des Kühlgefäſses sind vier schwache Federn zum Niederhalten des Luftmantels *B* nach Entfernung des Gefriergefäſses und vier Metallringe festgenietet, um dessen Abnehmen und Wiederaufsetzen zu erleichtern. Mit gröſster Bequemlichkeit lassen sich so die Hauptteile des Apparates aus der Kühlflüssigkeit entfernen und auf jeden Dreifuſs oder Stativring stellen. Durch den gröſseren seitlichen Ausschnitt im Deckel kann man bequem Eis und Wasser nachfüllen, die kleinere seitliche Öffnung dient besonders zum Einsetzen eines Thermometers oder des weiter unten erwähnten Impfstiftes. An dem mittleren, den Luftmantel aufnehmenden Ausschnitt sind die Kanten abgerundet, um ein Abspringen des Glasrandes zu vermeiden; denselben Schutz gewährt dem Luftmantel das Überstreifen eines Gummiringes. Ein Heber, *H*, ist zum Ablassen von Kühlflüssigkeit bestimmt, der Untersatz, *G*, zur Aufnahme des Überflusses derselben. Bei Anwendung niederer Tempe-

[1] *Z. Ch.* 2, 390. 1889. Eine Heberwirkung des weiten Abfluſsrohrs läſst sich leicht durch eine Öffnung oder einen Stutzen an der höchsten Stelle beseitigen.

raturen wird das Kühlgefäfs, *C*, zweckmäfsig mit einem schlechten Wärmeleiter, Filz, umgeben.

Um sich von der Wirksamkeit der beschriebenen Vorrichtung zu überzeugen, braucht man nur den Gefrierpunkt von Eisessig während eines Zeitraumes von 15—30 Minuten oder darüber wiederholt zu bestimmen. Derselbe mufs konstant gefunden werden bis auf die kleinen Schwankungen, welche allen Temperaturbestimmungen mit dem Quecksilberthermometer anhaften, zumal wenn nur dessen Gefäfs eingetaucht ist.

Der Anwendung des Eisessigs, welchen Victor Meyer und K. Auwers[1] mit Recht als Lösungsmittel besonders empfohlen haben, stehen dessen hygroskopische Eigenschaften auch für sehr genaue Bestimmungen nicht mehr im Wege. Von der geringen Menge Feuchtigkeit, welche beim Eintragen der Substanz durch den seitlichen Tubus in den Apparat gelangen kann, werden die Ergebnisse nicht merklich beeinflufst.

Die durchzuleitende trockene Luft kann natürlich auch von Kohlensäure befreit oder durch ein beliebiges anderes Gas, wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure ersetzt werden, wenn die Natur der Lösung dies wünschenswert erscheinen lassen sollte.

Fehler durch Verdunstung des Lösungsmittels brauchen wohl gewöhnlich (z. B. bei Benzol, Wasser, Eisessig) keine besondere Berücksichtigung zu finden. Die Verluste sind bei der Gefriertemperatur sehr gering, und sollte einmal ein Decigramm Lösungsmittel verdunsten, so wird bei Anwendung von 10 g desselben immerhin nur ein Fehler entstehen, welcher bei der erlaubten Fehlergrenze von mehr als 5% für Molekulargewichtsbestimmungen unbedenklich erscheint.

Für wässerige Flüssigkeiten genügt als Gefriergefäfs vielfach ein gewöhnliches, nichttubuliertes starkwandiges Probierrohr. Die Flüssigkeitszunahme durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit erscheint meist ebenso nebensächlich wie die Verdunstung.

Vor dem Eintragen von Substanz in das Gefrierrohr durch den seitlichen Stutzen dreht man vermittelst des oberen Stöpsels den Rührer zweckmäfsig so weit seitwärts, dafs der Zugang zum Rohr frei wird. Um etwa in dem Stutzen befindliche Substanz in Lösung zu bringen, füllt man denselben durch Neigen des Gefrierrohrs mit Lösungsmittel. Substanzteilchen, welche sich am Rührer und Thermometer angesetzt haben sollten, werden beim Wiederaufrichten des Rohres durch die aus dem Stutzen tretende Flüssigkeit fortgeschwemmt. Unbequem einzuführende Pulver prefst man zu Pastillen.

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung nach Beckmann.[2]

Die Methode beruht also auf der Mefsung der Siedepunktserhöhung, die ein Lösungsmittel durch eine in ihm gelöste Substanz erfährt, und hat man bei ihr nur nötig, sechs bis acht Stellen des Thermometers, die sich ohne weiteres — also ohne jedes Rühren u. s. w. — durch das Sieden der Flüfsigkeit allein konstant einstellen, genau abzulesen.

[1] *B.* 21, 707. 1888. — [2] *Z. P.* 4. 543.

Einrichtung und Beschickung eines für die Methode geeigneten Apparates.

Als Siedegefäfs dient das abgebildete Kölbchen *A*, das dreifach tubuliert ist, und durch dessen Boden zur Vermeidung des Stofsens ein dicker Platindraht mit Hilfe von Einschmelzglas geführt ist. Man giebt in dasselbe bis etwa zur halben Höhe ein Füllmittel, z. B. Granaten, befestigt mittelst Kork oder Glasschliff in dem weiteren Röhrenansatz des Thermometer so, dafs es die Granaten fast berührt, im mittleren Tubus *b* das Rückflufsrohr *B* in der Weise, dafs das Dampfloch *d* als der Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa 1 cm von den Granaten absteht, damit nicht später durch Aufsteigen von Dampfblasen das Ausfliefsen von Flüssigkeit behindert wird. Weiterhin hat man durch Drehung des Rückflufsrohres um seine Axe dafür zu sorgen, dafs es weder in unmittelbarer Nähe des Thermometers mündet, noch auch das zum Einbringen von Substanz bestimmte Rohr *C* versperrt.

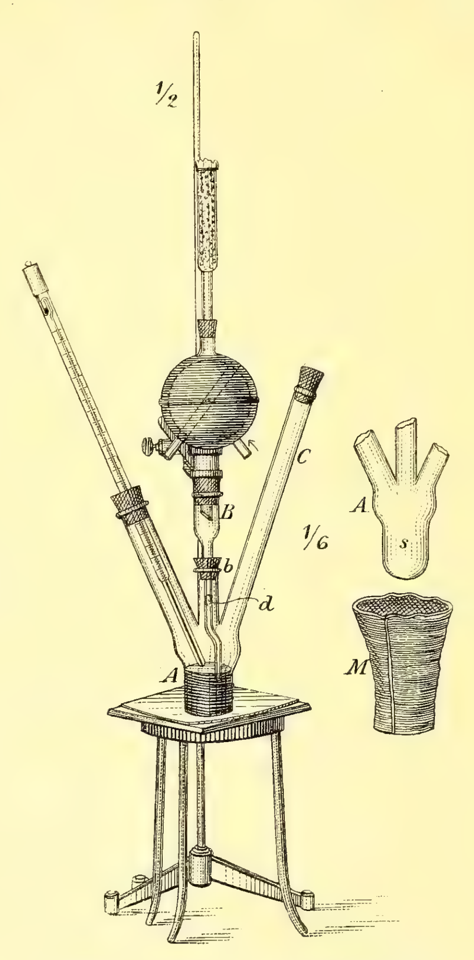


Fig. 83. Apparat für die Siedemethode.

So vorgerichtet und mit Korken verschlossen, wird der Apparat in ein Becherglas gehängt, bis auf Decigramme oder Centigramme genau tariert und mit so viel Lösungsmittel beschickt, dafs das Thermometergefäfs, dessen Kapillarfaden zwischen 0 und 1 endigen soll, ganz eingetaucht ist. Die Flüssigkeit steht dann in dem erweiterten Teile des Kölbchens und bedeckt, wie es für die Erhaltung einer möglichst gleichmäfsigen Konzentration wünschenswert erscheint, das untere Ende des Rückflufsrohres. Nachdem auch das Gewicht des eingefüllten Lösungsmittels festgestellt ist, schiebt man um das Kölbchen samt dem unteren Teil der Röhren einen Mantel von Asbestgewebe *M*, welcher den Boden frei läfst, oben aber mit Watte ausgestopft wird, und giebt der Vorrichtung die aus der Zeichnung ersichtliche Aufstellung an dem durch ein Chlorcalciumrohr geschützten Soxhlet'schen Kugelkühler. Das Kölbchen ruht auf einer Asbestplatte. Behufs einer gleichmäfsigen Erwärmung und zum Schutz der oberen Teile des Apparates gegen Hitze ist

über der Heizplatte in geringem Abstande zur Herstellung einer Luftschicht eine zweite Asbestpappe angebracht, welche einen Ausschnitt für den Boden des Siedegefäſses besitzt.

Erhitzung. Als Wärmequelle verwendet man für leichtflüchtige Flüssigkeiten, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die spitze leuchtende Flamme, welche ein Bunsenbrenner nach entfernter Brennerröhre liefert; für höher siedende Substanzen, wie Alkohol, Benzol, Essigsäure, kommt die nicht-leuchtende Bunsenflamme zur Anwendung. Eine besonders reichliche Wärmezufuhr verlangen wässerige Flüssigkeiten. Behufs besseren Zusammenhaltens der Wärme ersetzt man hier die Heizplatte durch eine flache Asbestschale, auf welche die Schutzplatte direkt aufgelegt wird.

Wenn auch durch Füllmittel die Siedepunktsbestimmungen nicht ganz unabhängig von der zugeführten Wärmemenge werden, so läſst sich doch dieser Nachteil gegenüber der Asbesthülle dadurch ausgleichen, daſs man weniger überschüssige Wärme zuführt und die Flüssigkeit nur eben im Sieden erhält. — Die notwendige vorübergehende Unterbrechung des Siedens beim Einführen der zu lösenden Substanz ist ohne Nachteil.

An der Erwärmung des Rückfluſsrohres und durch die Tropfenbildung am Kühler läſst sich der Grad des Siedens bequem erkennen. Man richtet das Erhitzen im allgemeinen so ein, daſs zwar das Rückfluſsrohr von Dämpfen erfüllt ist, diese aber nur in dem Maſse in dem Kühler aufsteigen, daſs je nach der Flüchtigkeit alle 5 bis 10 bis 15 Sekunden oder noch seltener ein Tropfen abfällt. Man wird finden, daſs alsdann das Thermometer im reinen Lösungsmittel und dessen Dampf dieselbe Temperatur anzeigt.

Bei dem besonders schwer zu verdampfenden Wasser erkennt man ein genügendes Erhitzen besser daran, daſs die mit mangelhaftem Sieden verbundenen kleinen Temperaturschwankungen aufhören. Die Siedetemperatur ist hier erreicht, wenn die heiſsen Dämpfe in den sichtbaren Teil des Rückfluſsrohres aufzusteigen beginnen.[1]

Der Soxhletsche Metallkühler, welcher beim Arbeiten mit Asbesthülle wegen seiner bei reichlichem Durchleiten von Wasser intensiven Wirkung Verwendung findet, sich übrigens auch durch groſse Handlichkeit und Dauerhaftigkeit sehr empfiehlt, kann hier zumeist durch einen Liebigschen Glaskühler ersetzt werden. Dies geschieht in allen Fällen, wo die Dämpfe Metall angreifen würden.

Siedepunkt des Lösungsmittels. Bei der Beobachtung des Siedepunktes des Lösungsmittels kommt es viel weniger darauf an, die absolute Temperatur kennen zu lernen, als eine sichere Grundlage für die folgende Beobachtung der Siedepunktserhöhung zu gewinnen. Für die Versuche eignet sich deshalb das bereits bei der Gefriermethode beschriebene, bei beliebiger Temperaturhöhe brauchbare Thermometer, dessen Skala mit willkürlicher Be-

[1] Daſs von dem zur Siedeerleichterung eingeschmolzenen Platindraht aus sich bei stärkerem Erhitzen Sprünge ins Schmelzglas bilden, ist kaum beobachtet worden. Auch vom Schmelzglas nach dem gewöhnlichen Kolbenglas entstehen Risse erst dann, nachdem lange Zeit mit höher siedenden Lösungsmitteln gearbeitet worden ist. Die Dauer der Siedegefäſse wird bedeutend erhöht, wenn man die Umgebung des Platindrahts durch Belegen mit etwas Glaswolle vor einem Ritzen durch das anschlagende Füllmittel bewahrt.

zifferung versehen, und in Fünfzigstel oder Hundertstel genaue Celsiusgrade geteilt ist.

Bekanntlich erhält man leicht kleine Abweichungen in den Angaben eines Thermometers, wenn auf dieselbe Temperatur das eine Mal erwärmt, das andere Mal abgekühlt wird. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Ablesungen immer nach einem Ansteigen des Quecksilberfadens vorzunehmen. Hat man das Lösungsmittel behufs Zeitersparnis mit grofser Flamme ins Kochen gebracht, so wird durch kurzes Entfernen derselben zunächst etwas unter den Siedepunkt abgekühlt und darauf mit entsprechend verkleinerter Flamme das Sieden wieder hergestellt. Zur weiteren Sicherung der Ablesungen dient das übliche Anklopfen des Thermometers.

Eine Konstanz ist erst erreicht, wenn die Temperatur sich während fünf Minuten nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade ändert, was nach etwa einer Stunde der Fall zu sein pflegt.

Man achte darauf, dafs das auf dem Kühler angebrachte Chlorcalciumrohr einen Druckausgleich leicht gestattet und nicht etwa durch Anziehen von Feuchtigkeit verstopft ist.

Der Tubus zur Aufnahme des Thermometers soll so lang und weit sein, dafs der ganze sogenannte Stiel des Thermometers von den Dämpfen erwärmt wird. Ein weiter Tubus ist auch für spätere bequeme Entleerung des Füllmittels erwünscht.

Einbringen der Substanz. Die zu untersuchende Lösung wird durch Einführen des betreffenden Körpers durch den Tubus *C* in das siedende Lösungsmittel hergestellt.

Bei der Verlängerung des Tubus bis über das Niveau der Dämpfe im Kühler ist ein merklicher Verlust an Lösungsmittel beim Öffnen nicht zu fürchten. Am höchsten steigen Wasserdämpfe auf infolge ihrer grofsen Fähigkeit, gegen Luft zu diffundieren und die Wärme zu leiten.

Zum Eintragen von Flüssigkeiten dient die uns von der Gefriermethode her bekannte in Fig. 78 abgebildete Pipette, welche zur bequemeren Abschätzung der Substanzmenge in Kubikcentimeter geteilt werden kann.

Man füllt sie nach dem Eintauchen der Kapillare in die Flüssigkeit vermittelst Saugens an dem durch ein Chlorcalciumrohr zu schützenden weiteren Ende, tariert, entleert die wünschenswerte Menge in den unteren, mit Dämpfen erfüllten Teil des Tubus *C* durch Einblasen, saugt die Flüssigkeit aus der Kapillare zurück und wägt wieder.

Fig. 84. Ventileimerchen.

Feste Körper verwendet man zweckmäfsig in Form von Pastillen, deren Darstellung wir von Seite 160 her kennen, oder man verfährt bei unzersetzt schmelzenden Körpern, so wie es Meyer empfohlen (s. S. 153), und führt sie in Stäbchen über.

Flüssige und feste Körper können auch mit Hilfe des abgebildeten Ventileimerchens (Fig. 84) eingeführt werden. Nachdem das Eimerchen auf einem durchbohrten Kork tariert und die Substanz eingewogen ist, hängt man den Platinhenkel an einen langen, am Ende umgebogenen Platindraht, und

läfst die Vorrichtung ins Lösungsmittel gleiten. Sobald der Glasstiel das Füllmittel berührt, öffnet sich das Ventil.

Ermittelung der Siedepunktserhöhung. Durch das Eintragen der Substanz und die folgende Auflösung sinkt zunächst die Temperatur, steigt aber alsbald über die frühere Ablesung hinaus, um nach einiger Zeit wieder konstant zu werden. Dauert das Ansteigen länger als wenige Minuten, so ist dies auf langsames Lösen der Substanz zurückzuführen. Die Konstanz wird als erreicht angesehen, wenn binnen 3—4 Minuten der Stand des Thermometers sich nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade geändert hat.

Wie bei der Gefriermethode ist es auch hier zweckmäfsig, die Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen. Nach der ersten Beobachtung wird sofort neue Substanz zugefügt, die Siedeerhöhung bei der neuen Konzentration beobachtet, ein drittes Mal Substanz zugegeben u. s. f. Man beginnt vielleicht mit 0.3 g bis 0.5 g Substanz und 0.1° Erhöhung und steigert, soweit die Substanz reicht oder es überhaupt wünschenswert erscheint.

Ist mehr Substanz eingeführt, als sich zu lösen vermag, so folgt auf das Ansteigen des Thermometers vielfach ein langsames Zurückgehen. Aus der zunächst übersättigten Lösung findet eine allmähliche Wiederausscheidung von Substanz statt. In solchem Falle wird man später ungelöste Substanz am Boden des Siedegefäfses unterhalb des Füllmittels angesammelt finden. Das Thermometer giebt die beste Auskunft über alles, was während des Versuches im Innern des Apparates vor sich geht, und ein Einblick in denselben, welcher übrigens durch Einschneiden eines Fensterchens in den Asbestmantel leicht gewonnen werden kann, hat deshalb nicht viel Wert.

Beim Arbeiten mit Ventileimerchen kann die Konzentration nicht wie bei den anderen Verfahren beliebig gesteigert werden; die in der Flüssigkeit verbleibenden Eimerchen sind der Einführung neuer Substanz bald im Wege.

Auch aus einem anderen Grunde wird man fremde Körper in dem Siedegefäfs nicht unnötig häufen. Mit der Einführung einer jeden Substanz ist eine Zunahme der Flüssigkeitssäule im Siedekölbchen und damit eine Erhöhung des Durchschnittssiedepunkts selbst verbunden. Allerdings sind die daraus entstehenden Fehler zu gering, um für gewöhnlich Berücksichtigung zu verdienen.

Nimmt z. B. eine bei 760 mm Druck siedende Äthersäule um 1 mm zu, so entspricht dies einer Siedeerhöhung von annähernd 0,002°.

Barometerstand. Bei der mit dem Apparat erreichten kurzen Versuchsdauer kann der Barometerstand im allgemeinen als konstant angenommen werden. Ob etwa während einer gröfseren Versuchsreihe merkliche Druckänderungen vorgekommen sind, wird man allerdings gern durch die Beobachtung kontrollieren.[1] Eine Druckänderung von 1 mm entspricht nämlich 3 bis 4 Hundertstel Grad.

Beendigung des Versuchs. Ist die letzte Temperaturerhöhung abgelesen, so entfernt man die Heizvorrichtung samt Asbestmantel und läfst

[1] *Z. P.* 15. 675.

das Kölbchen am Kühler zunächst in der Luft, später unter Eintauchen in Wasser erkalten. Nach dem Abnehmen vom Kühler wird nun durch eine wie eingangs auszuführende Wägung die der Berechnung zu Grunde zu legende Konzentration bestimmt. Bei korrektem Arbeiten wird das Lösungsmittel nur einige Decigramme weniger als dessen eingewogene Menge betragen.

Die angewandte Substanz kann durch Abdunsten des Lösungsmittels vollkommen wiedergewonnen werden. Um die letzten Reste derselben von dem Füllmittel zu trennen, wird dasselbe in einen Extraktionsapparat mit ein wenig Lösungsmittel extrahiert.

Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$M = 100 \, . \, c \, . \, \frac{g}{G\,(t_1 - t)} \, .$$

Hierin bedeutet:

M das gesuchte Molekulargewicht.
c die molekulare Siedepunktserhöhung für 100 g Lösungsmittel.
g Gewicht der angewandten Substanz.
G Gewicht des Lösungsmittels.
t Siedepunkt des Lösungsmittels.
t_1 Siedepunkt des Lösungsmittels nach Auflösen der Substanz.

Lösungsmittel	Siedepunkt	Molekulare Erhöhung des Siedepunkts für 100 g Lösungsmittel
Aceton	56,3	16,7
Äthyläther	35,0	21,1
Äthylalkohol	78,3	11,5
Benzol	80,3	26,7
Chloroform	61,2	36,6
Essigsäure	118,1	25,3
Schwefelkohlenstoff	46,2	23,7
Wasser	100,0	5,2

Neuere Form des Apparats.

Die Abbildung der älteren Form des Apparats, Figur 83, läßt sehr deutlich sowohl die innere Einrichtung desselben, als auch die Art seiner Umhüllung erkennen. Wir haben sie, die sich sehr bewährt, beibehalten, zumal sie das Verständnis des hernach von Beckmann allmählich immer mehr verbesserten Apparats[1] sehr erleichtert, von dem nunmehr ebenfalls eine Abbildung genügt, während sonst zu seinem Verständnis eine Anzahl von Schnitten nötig wäre.

Das eigentliche Siedegefäß hat hier wieder die uns von der Gefriermethode her bekannte einfache Form eines großen Reagenzglases mit seitlichem Ansatz angenommen. Das Thermometer steht nunmehr auch hier grade. An Stelle des die Wärme zusammenhaltenden Asbestschutzes ist hier ein Porzellanmantel getreten, der ein weit gleichmäßigeres Erhitzen des eigentlichen Siede-

[1] *Z. P.* 15. 664.

apparats ermöglicht. Er ist der Nachfolger eines ehemals verwendeten Glasmantels, dem er an Haltbarkeit natürlich weit überlegen ist.

Die Herstellung eines Fensters im Dampfmantel macht den Apparat an der Stelle durchsichtig, wo die Flüssigkeit des inneren Rohres siedet. Um zu verhindern, dafs im Ausschnitt des Dampfmantels eine abkühlende Luftströmung entsteht, wird der Ausschnitt sowohl nach innen wie nach aufsen durch Glimmerfolie abgeschlossen.

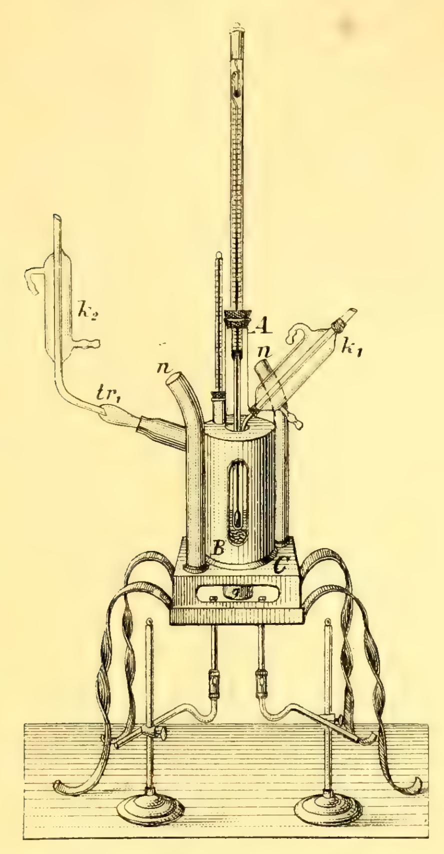


Fig. 85. Neuerer Apparat für die Siedemethode.

Wie sich aus den Figuren 86 und 87 ergiebt, ist der Ausschnitt nach innen und aufsen mit je einem Falz bezw. einer Falzrinne *u* versehen, welche beide unglasiert sind, und auf welche Glimmerfolie in einfacher oder mehrfacher Lage mit Porzellankitt oder Wasserglas gekittet werden kann. Auch am Boden des Dampfmantels ist nach innen ein Falz *t* angebracht.

Derselbe hat den Zweck, den Durchzug der Brennergase und die direkte Heizung der seitlichen Wände des Siederohrs durch aufströmende Gase zu verhindern.

Man legt auf den Falz (*t*) einen weichen Ring aus Asbestpappe von geeigneten Dimensionen, setzt auf diesen das Siederohr und füllt nun am obern Ende den Zwischenraum zwischen Dampfmantel und Siederohr mit etwas Asbestpapier oder mit Faserasbest aus. Bei dieser Anordnung ist es nicht mehr erforderlich, dafs die Siederohre genau in den innern Teil des Siedemantels passen, vielmehr können auch engere Röhren ohne Nachteil verwandt werden.

Der in den Figuren 85 und 86 abgebildete obere Stutzen soll einmal ermöglichen, sich jeder Zeit darüber zu unterrichten, ob genügend Flüssigkeit im Dampfmantel vorhanden ist. Man führt zu diesem Zweck eine Pipette oder ein kurz ausgezogenes Glasrohr bis auf den Boden und beobachtet, welche Flüssigkeitssäule gehoben wird. Deren Niveau soll im Dampfmantel bis nahe an den Ausschnitt und etwa bis zur halben Höhe der Glaskügelchen des Siederohrs reichen. Während des Versuchs befestigt man auf dem Tubus ein geeignetes Thermometer. Die hierdurch ermöglichte Kontrolle und Ermittlung der äufseren Temperatur kann unter Umständen von besonderem Werte sein. Handelt es sich um Verwendung von Lösungs-

mitteln, welche nur in geringer Quantität zur Verfügung stehen, sich bei wiederholtem Sieden verändern, die Verbindungsstellen lebhaft angreifen oder sich sonst für Verwendung im Dampfmantel wenig eignen, so kann man dieselben auch dann durch andre Flüssigkeiten ersetzen, wenn solche vom

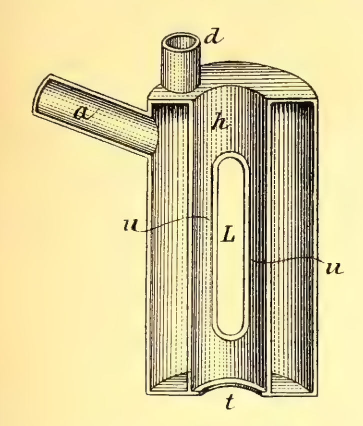


Fig. 86. Dampfmantel-Längsschnitt in der Axe des seitlichen Tubus.

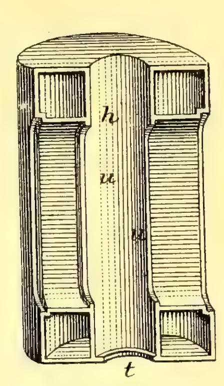


Fig. 87. Dampfmantelschnitt in der Längsrichtung der Ausschnitte.

gleichen Siedepunkte nicht zur Verfügung stehen. Entweder wird der nicht richtig siedenden Flüssigkeit im Dampfmantel selbst durch den Kühler eine andre flüchtige Substanz zugefügt, welche die Temperatur des Dampfes auf die gewünschte Höhe bringt, oder man verbindet den Kühler mit einer Vorrichtung, welche die Herstellung der zur gewünschten Dampftemperatur führenden Druckvermehrung bezw. Verminderung gestattet.

Siederohr und Rückflufs.

Zur Kondensation dienen, wenn nicht schon Luftkühlung ausreicht, kleine Liebigsche Kühler. Bei Flüssigkeiten, welche oberhalb etwa 70° sieden, kann vom Tubus des Siederohrs das äufsere Kühlerrohr entfernt werden, da Luftkühlung genügt. Ein Anschmelzen des äufseren Kühlerrohrs führt leicht zu Unebenheiten des inneren Rohrs, welche übrigens das Einbringen von Pastillen gewöhnlich kaum erschweren.

Um das Aufdestillieren von Lösungsmitteln in den früher verwendeten Verbindungskork zu vermeiden, wird der seitliche Stutzen mit dem inneren Kühlrohr zusammengeschmolzen.

Will man den Grad des Siedens aus den Tropfen zurückfliefsender Flüssigkeit beurteilen, so läfst man das Kühlrohr in den weiteren Stutzen vorragen.

Da aber auch die Lebhaftigkeit der Blasenentwickelung als Anhalt dienen kann, und man richtiges Sieden am besten an der konstanten Temperatur erkennt, die sich fast konstant erhält, wenn die Wärmezufuhr abwechselnd etwas gesteigert oder verringert wird, erscheint es angängig, den seitlichen Tubus ohne Absatz in das Kühlrohr übergehen zu lassen (Figur 85). Aufser

der sich ergebenden Vereinfachung hat solche Anordnung den Vorteil, daſs die Konzentrationsschwankungen durch Aufdestillieren und Rückflieſsen auf ein Minimum beschränkt werden.

Die Verlängerung des Siederohrs über den seitlichen Tubus hinaus hat den Zweck, ein Hinaufdestillieren zum Verschluſsstöpsel nach Möglichkeit zu verhindern, welches je nach dem Material des Stöpsels (Kork, Gummi, Asbest, Glas) zu gröſseren oder geringeren Kondensationen von Lösungsmittel bezw. zu Konzentrationsänderungen der Lösung oder auch zu Auslaugungen oder Erosionen des Stöpsels führen kann.

Das Siederohr muſs daher über das Niveau des unteren Kühlerendes reichen, besser aber reicht es bis über die Hälfte des Kühlers hinaus.

Ein mangelhaftes Zurückflieſsen des Hinaufsiedenden von den Glasteilen ist durch Reinigung derselben mit Chromsäure-Schwefelsäure zu beseitigen.

Heizkästchen.

Das Heizkästchen aus Asbest steht mit der unteren Kante auf dem Stativ, damit durch dieses möglichst wenig Wärme abgeleitet werde. Unter der Heizfläche des Dampfmantels befindet sich ein Drahtnetz, welches mit dünnem Asbestpapier bedeckt ist. Infolge der Gröſse der Heizfläche des Dampfmantels genügt ein Asbestring zum Schutze des inneren Siederohrs vor direkter Flammenwirkung. Am vorderen Teil des Asbestkästchens ist ein Glimmerfenster zur Beobachtung der Flamme angebracht.

Brenner.[1]

Beim gewöhnlichen Bunsenbrenner macht es der unten angebrachte Fuſs schon durch seine räumliche Ausdehnung schwer, mehrere Brenner unter dem Siedemantel aufzustellen, insbesondere, wenn eine Mittelflamme nötig ist. Zudem erwärmt sich in solchen Fällen die groſse unter die zu erhitzende Fläche gebrachte Metallmasse bald so stark, daſs ein Zurückschlagen der Brenner stattfindet. Durch Verlegung des Brennerfuſses nach auswärts hat Beckmann beiden Übelständen abgeholfen. Solche Brenner bieten auch die Annehmlichkeit, daſs man sie unbeaufsichtigt brennen lassen kann, weil die seitliche Verlängerung der Brennerröhre jede Gefahr ausschlieſst, daſs der Leitungsschlauch abschmilzt und das Leuchtgas sich entzündet, falls doch einmal Zurückschlagen stattfinden sollte. Die Biegung *r* (Figur 88) des seitlichen Rohrs soll ermöglichen, die Flamme recht tief zu stellen, und im Falle,

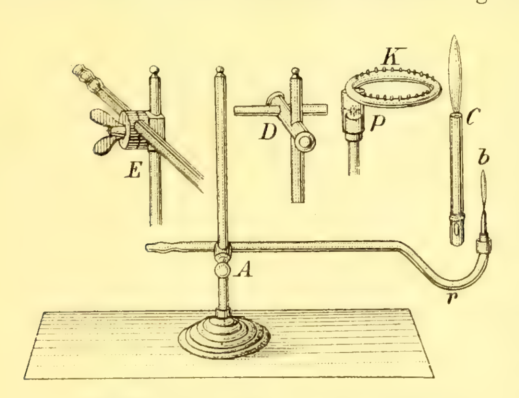


Fig. 88. Brenner mit seitlichem Fuſs.

[1] Die nachstehend beschriebenen Brenner werden in allen Ausstattungen und Gröſsen angefertigt von J. G. Böhner, Mechaniker am physikal. Institut zu Erlangen.

dafs der Brenner einmal zurückgeschlagen gebrannt hat, das Rohr durch Einsenken in Wasser bequem abzukühlen.

Zu Siedepunktsbestimmungen benutzt er gewöhnlich die in den Figuren 85 und 88, *A* abgebildete Form, bei welcher der Brenner an einem besonderen Stativ sich senkrecht verstellen läfst.

Wie aus den Abbildungen sichtbar wird, giebt der Brenner nach Abschrauben der Brennerröhre (*c*) eine Sparflamme (*b*), welche als Mittelflamme dienen kann. Durch Aufsetzen des Ringes (*K*) erhält man einen zur Erhitzung des Siedemantels geeigneten Kranzbrenner. Das Zwischenstück (*p*) besteht aus Speckstein, Thon oder Porzellan, ist nach oben und unten mit Asbestpapier befestigt und verhindert die Wärmeableitung. Statt des Kranzbrenners lassen sich auch rechts und links stehende Brenner verwenden (Fig. 85).

Man kann den Brenner leicht auch seitlich drehbar machen, indem man denselben wie in Fig. 88, *D* vermittelst einer Doppelklemme am Stativ befestigt. Durch Anwendung der Universalgelenk-Klemme (*E*) kann er in jeder nur denkbaren Stellung durch Anziehen einer einzigen Schraube festgehalten werden (Universalbrenner).

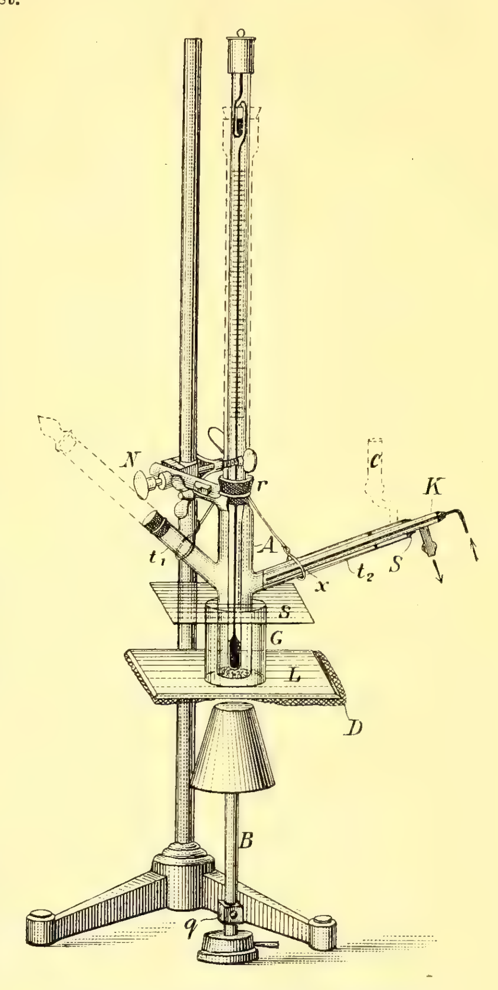


Fig. 89. Siedeapparat mit Luftmantel.

Apparat mit Luftmantel.

Der soeben beschriebene Apparat mit Dampfmantel ist dem nun anzureihenden von Beckmann neuestens konstruierten Apparat[1] mit Luftmantel zwar prinzipiell überlegen, da der Dampfmantel die Umgebung des Siederohrs stets auf der Siedetemperatur des Lösungsmittels hält.

Dafür ist aber bei dieser Neukonstruktion die Menge des erforderlichen Lösungsmittels thunlichst herabgemindert, der anscheinend etwas sorgfältigere Behandlung erfordernde Platinstift vermieden, sowie auch der wünschenswerten Durchsichtigkeit des Apparats Rechnung getragen. Gegenüber dem Apparat mit Dampfmantel bietet der neue Apparat mit Luftmantel die

[1] *Z. P.* 21. 245.

Bequemlichkeit, dafs beim Arbeiten auch mit hochsiedenden Lösungsmitteln eine Bunsenflamme ausreicht, höchstens ein Kühler erforderlich ist und alle Apparatteile, ausgenommen das Thermometer, mit den Hilfsmitteln eines Laboratorims überall und jederzeit hergestellt bezw. ergänzt werden können.

So erscheint es denn nicht ausgeschlossen, dafs diese einfache Form die früheren komplizierteren verdrängen wird. Da aber zur Zeit noch meist nach den beiden vorausgehend beschriebenen Methoden gearbeitet wird, haben wir sie so ausführlich besprochen.

Beschreibung des Siedeapparats.

Der Apparat (Fig. 89) besteht aus dem Siedegefäfs *A*, welches zwei seitliche Tuben t_1 und t_2 besitzt. t_1 dient zum Einbringen der Substanz, t_2 zum Einführen eines inneren Kühlers *K*.

Das Siedegefäfs *A* setzt sich nach unten bis über den angepafsten Ausschnitt einer Asbestpappe *L* fort und ruht mit dem Boden auf einem

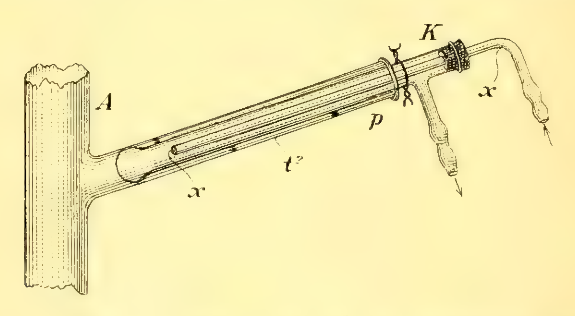


Fig. 90. Siederohr mit einem Tubus und lose eingehängtem Kühler.

darunterliegenden Drahtnetze *D*. Unterhalb des Verschlufsstopfens *r* wird das Siederohr durch eine gewöhnliche Stativklammer *N* gehalten. Drahtnetz und Asbestpappe ruhen auf einem Stativringe.

Zum Schutze gegen äufsere Abkühlung dient der Glascylinder *G*, den man durch Absprengen[1] eines Lampencylinders erhalten kann, und der nach oben durch eine dünne Glimmerplatte oder eine Platte aus anderem Material (Glas, Asbestpapier etc.) abgeschlossen wird (Luftmantel[2]).

Die punktierten Fortsetzungen des Siedegefäfses *A* und des seitlichen Tubus (t_1) stellen den Apparat dar, wie er zu Versuchen mit Substanzen, welche die Stopfen angreifen, modifiziert werden kann. Der Tubus t_1 kann event. auch ganz wegfallen, Fig. 89; zur Einführung der Substanz dient dann t^2 nach vorübergehender oder dauernder Entfernung des Kühlers. Bei Sub-

---

[1] Sichere Methode zum Absprengen von Glas: siehe E. Beckmann, Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 530 (1886).

[2] Statt der einfachen Luftschicht, welche für gewöhnlich genügt, kann durch Anwendung von zwei und mehr Cylindern von verschiedener Weite leicht eine doppelte und mehrfache Luftschicht hergestellt werden.

stanzen, welche über 100° sieden, genügt bloſse Luftkühlung. An dem seitlichen Tubus t_2 (Fig. 89) ist ein punktiert gezeichnetes Chlorcalciumrohr *C*, für alle Fälle vorgesehen, wo hygroskopische Substanzen untersucht werden oder wo die Temperatur des Kühlwassers unter dem Taupunkt der Luft liegt. In anderen Fällen kann dasselbe fortfallen, ebenso wie die feste Verbindung *s* zwischen dem äuſseren Wasserrohr des Kühlers und dem Tubus t_2 (Fig. 89). Im letzteren Falle gestattet ein dünner Platindraht (Figur 90, *p*), den Kühler in jeder gewünschten Lage festzuhalten. Das äuſsere Wasserrohr *K* des Kühlers wird durch Glasansätze verhindert, am Tubus anzuliegen und gröſsere Schichten Flüssigkeit zurückzuhalten. Um zu vermeiden, daſs Tropfen kondensierter Flüssigkeit auf einmal in das Siedegefäſs zurückfallen, was erhebliche Temperaturschwankungen zur Folge haben kann, reicht das Kühlrohr nicht ganz bis in das Siedegefäſs hinein und ist am unteren Ende, wie aus Figur 89 und 90 ersichtlich wird, aufgeblasen und seitlich zusammengedrückt. Ein über die Brennerröhre des Brenners *B* geschobener horizontal durchbohrter Korkwürfel *q* gestattet den Luftzutritt in bequemer Weise zu regulieren. Wie früher schon angegeben wurde, ist für Regulierung der Flammenhöhe die Anwendung eines Präzisionshahns zwar nicht notwendig aber bequem.

Um den Brenner bequem richtig aufzustellen, wird die Stelle des Drahtnetzes, wo das Siederohr direkt oder nach Unterlegen von etwas Asbestpapier aufsteht, durch ein herabhängendes Häkchen oder Schleifchen aus Kupferdraht markiert.

Füllung des Apparats, Heizung, Einführung von Lösungsmittel und Substanz.

Das Lösungsmittel kann eingewogen oder einpipettiert werden. Zur Ersparung von Rechnungen ist es zweckmäſsig, 10 g Lösungsmittel (innerhalb eines Decigramms genau) zu verwenden; jedenfalls nimmt man aber so viel davon, daſs die Flüssigkeit bei Siedehitze das Thermometer bedeckt. An dem Apparat ist eine Drahtschleife zum Aufhängen an der Wage vorgesehen.

Als Füllmaterial werden zunächst 5—10 g gewaschener und ausgeglühter Platintetraëder (Fig. 91) hinzugegeben, welche sich in folgender Weise herstellen lassen.

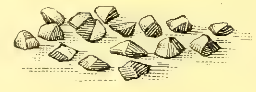


Fig. 91. Platintetraëder (natürliche Gröſse).

Dünnes Platinblech (100 cm² = 2 g) wird eng zusammengerollt und darauf mit einer Schere unter jedesmaliger Drehung um 90° so zerschnitten, daſs die abfallenden Stücke Tetraëderform erhalten.[1] Durch diese Gestalt ist ein Verlust durch Wegrollen vermieden. Das Gewicht jedes Tetraëders beträgt etwa 0,25 g. Die zwischen den Lagen der Platinfolie befindliche Luft befördert gleichmäſsiges Sieden; Körperchen aus Platindrahtnetz verhindern das Stoſsen in geringerem Grade.

Das Anheizen geschieht in der Weise, daſs man die Flamme vergröſsert, bis die Flüssigkeit völlig siedet und das Thermometer bei noch etwas ver-

[1] Heräus, Hanau, liefert die Tetraëder auch fertig.

mehrter Flammenhöhe nur um einige Hundertstel Grade steigt.[1] Das Vermeiden einer Überhitzung wird nicht mehr wie früher durch weitere genaue Regulierung der Flammenhöhe bewirkt, sondern in sicherer und bequemerer Weise durch Nachfüllen des Füllmaterials in Portionen von etwa 2 g, bis weitere Zusätze eine Erniedrigung des Siedepunkts um höchstens $^1/_{100}{}^0$ hervorrufen. Über 16—20 g Füllmaterial werden kaum jemals nötig sein.

Steht nicht die genügende Menge Platin zu Gebote, so wird nur so viel, 2—5 g, davon verwendet, als notwendig ist, um ein eventuelles Stofsen der Flüssigkeit durch das spezifisch schwerere, nicht so leicht aufzuwirbelnde Material[2] in den Wirkungen zu mildern.

Im übrigen kann man bei nicht zu schweren Flüssigkeiten beliebiges Füllmaterial, Glas, Granaten etc. verwenden.

Wie Überhitzungen durch Füllmaterial weggenommen werden, mag ein Beispiel mit Wasser zeigen:

Versuch I.

Füllmaterial	Siedetemperatur (willkürl. Skala)
1 g Platintetraëder	0,39 ⁰
3 „	0,332
5 „	0,300
7 „	0,280
9 „	0,265
11 „	0,260
13 „	0,260

Versuch II.

1 g Glaskügelchen	0,60⁰
3 „	0,45
5 „	0,38
Stofsen durch 2 g Platin beseitigt	
7 „	0,28
9 „	0,26
11 „	0,25
13 „	0,24
15 „	0,24

Zur Einführung der zu untersuchenden Substanz bedient man sich entweder der Pastillenform, des Platinsiebchens, oder, bei Flüssigkeiten, der früher beschriebenen Einfüllpipette.

Konstanz der Temperatur und Beschaffenheit des Lösungsmittels.

Als „richtiges Sieden" hat Beckmann früher[3] dasjenige bezeichnet, wobei das Thermometer sich konstant einstellt und seinen Stand auch nur wenig ändert, wenn die Heizflamme mäfsig vergröfsert oder verkleinert wird. Nach dem obigen Verfahren wird „richtiges Sieden" am Einstellen einer konstanten

[1] Unvollständiges Sieden würde ganz fehlerhafte Werte liefern.

[2] Gelegentlich lassen sich auch Silber und andere Metalle in geeigneter Form (zusammengerolltes Blech, Schnitzel) gegen das Stofsen benutzen.

[3] *Z. P.* 15. 667.

Temperatur und am Aufhören eines Temperaturrückgangs beim Zusatz von Füllmaterial zu der anfangs etwas überhitzten, lebhaft siedenden Flüssigkeit erkannt. In der Praxis zeigt sich nun, dafs bei Zusatz von steigenden Mengen Füllmaterial die anfänglichen Temperaturschwankungen eher aufhören, als die Überhitzung ganz beseitigt wird. Wenn die Überhitzung im Lösungsmittel und in der Lösung die gleiche wäre, käme dieselbe für die Bestimmung der „Siedepunktserhöhungen“ nicht in Betracht.

Dafs aber bei Lösungen die Siedeverhältnisse nicht immer die gleichen sind, wie beim Lösungsmittel, ergiebt sich schon daraus, dafs die Zugabe der Substanz bald zu reichlicherer Dampfentwickelung in kleineren Blasen führt, wodurch einem Stofsen und einer Überhitzung entgegengewirkt werden mufs, bald aber die Neigung zum Stofsen und also die Bildung gröfserer, stärker überhitzter Dampfblasen befördert. Eine Verminderung der Überhitzung würde zu hohe, eine Vermehrung derselben zu geringe Molekularwerte, insbesondere bei verdünnten Lösungen liefern. Man wird deshalb Überhitzungen durch genügendes Füllmaterial thunlichst zu vermeiden suchen.

Je nach der Siedetemperatur des Lösungsmittels ist der Temperaturausgleich des Apparats und Thermometers nach dem Anheizen in etwa 10—15 Minuten so weit erreicht, dafs die genaue Temperaturregulierung mit Füllmaterial erfolgen kann. Man sei im Ablesen nicht zu ängstlich, insbesondere nicht, wenn nach dem Einwerfen von Füllmaterial oder Substanz nur geringe Temperaturänderungen auszugleichen sind. Stets vergegenwärtige man sich den prozentualen Fehler, welcher durch eine fehlerhafte Temperaturbestimmung bedingt wird und den Umstand, dafs Fehler von einigen Prozent gewöhnlich belanglos sind. In der Regel werden dann 5 Minuten hinreichen, eine Konstanz herzustellen. In 1 Stunde kann eine Serie von drei Bestimmungen vom ersten Anheizen ab einschliefslich des eventuellen Pressens von Pastillen und der Wägungen gut erledigt werden.

Die Pastillen tariert man bequem insgesamt auf einem Uhrglas und wägt nach jedesmatigem Einführen von Substanz zurück. Während der Zeit der Wägung gleicht sich dann gewöhnlich die Temperatur wieder aus.

Da die eigentlichen Bestimmungen bei rasch löslichen Körpern nur 15—20 Minuten in Anspruch nehmen, lassen sich auch bei etwas variablem Barometerstand fast immer brauchbare Resultate gewinnen.

Beschaffenheit des Lösungsmittels. Unter Einhaltung der erwähnten Vorsichtsmafsregeln wird es nicht schwierig sein, konstante Temperaturen zu erhalten, wenn, wie vorausgesetzt, reines Lösungsmittel zur Verwendung gelangt.

Bei der Siedepunktsmethode ist eine Verunreinigung des Lösungsmittels mit einer anderen flüchtigen Substanz deshalb von besonders grofsem Belang, weil hier alsbald ein Fraktionieren beginnen kann und eventuell durch Diffusion in die kälteren Luftschichten und folgende Kondensation dem Lösungsmittel leicht ein Teil der Beimischung entzogen wird. Damit geht aber eine Änderung des Siedepunkts Hand in Hand. Ein Teil der Mifserfolge mit der Siedepunktsmethode ist auf Verwendung nicht genügend gereinigter Lösungsmittel zurückzuführen.

Bei nicht genügend gereinigtem Äther, alkoholhaltigem Chloroform u. s. w. sieht man den Siedepunkt fortwährend langsam ansteigen, und es ist unmöglich, eine völlige Konstanz zu erreichen. Da dieses Ansteigen nur langsam

nach hundertstel Graden erfolgt, lassen sich bei raschem Arbeiten unbeschadet desselben annähernd richtige Bestimmungen erzielen.

Ein Versuch mit Benzil (Mol.-Gew. = 210) in einem nicht konstant siedenden Äther[1] mag dies illustrieren:

Äther für sich.		Bestimmung.		
Während des Siedens in	Steigerung des Siedepunkts	g-Substanz auf 100 g Lösung.	Erhöhung	Mol.-Gew.
10 Minuten	0,06	1,21	0,11	232
weiteren 9 „	0,02	2,41	0,231	220
„ 15 „	0,04	5,06	0,505	211
„ 23 „	0,045	7,54	0,750	212
„ 16 „	0,025			

Von den solchen Versuchen anhaftenden Unsicherheiten wird man sich aber gern nach Möglichkeit frei zu machen suchen.

Dieses geschieht einmal durch geeignete Reinigung und Fraktionieren mit Linnemann'schem Aufsatz, bis die Flüssigkeit innerhalb einiger Zehntel Grade übergeht, sodann durch eine Aufbewahrung, welche die nachträgliche Veränderung bezw. Zersetzung möglichst ausschliefst. Um jederzeit die Mengen reinen Lösungsmittels, welche zu einer Molekulargewichtsbestimmung nötig sind, zur Verfügung zu haben, wird die beim Fraktionieren er-



Fig. 92. Destilliervorlage ($^1/_6$ der wirklichen Gröfse).

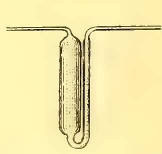


Fig. 93. Pipette zum Aufbewahren der Lösungsmittel ($^1/_6$ der wirklichen Gröfse).

haltene reine Fraktion in der mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Vorlage (Fig. 92) aufgefangen.

Nach Entfernung des Chlorcalciumrohrs taucht man in den durch geeignetes Drehen mit Flüssigkeit stets leicht zu füllenden seitlichen Tubus das rechte Ende der Pipette (Fig. 93), von der Form des Sprengel-Ostwald'schen Pyknometers und saugt unter Vorlegung eines Chlorcalciumrohrs am anderen Ende dieselbe voll. Auf diese Weise wird das ganze Destillat in Pipetten gefüllt und durch Abschmelzen der Kapillarenden unter Verschlufs gebracht. Lichtempfindliche Substanzen sind an einem dunklen Orte und eventuell in Pipetten von braunem Glase aufzubewahren.

Die Entleerung geschieht nach Abschneiden der Endspitzen eventuell unter Einblasen trockner Luft. Die entleerten Pipetten werden immer wieder zu neuen Füllungen verwendet und schliefslich, gar zu verkürzt, mit neuen Kapillarenden versehen.

Die Anführung einer Anzahl von Versuchsergebnissen wird am besten ein Urteil über die Brauchbarkeit der neuen Methode ermöglichen.

[1] Handelsmarke: „Aether pro narcosi", Erdmann.

g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
Lösungsmittel: Anilin.		
Molekulare Erhöhung für 100 g nach den früheren Versuchen = 32,2°.		
Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ = **244** (736,5 mm Druck).		
0,88	0,130	**218**
2,53	0,342	**238**
4,39	0,576	**245**
Lösungsmittel: Benzol.		
Molekulare Erhöhung für 100 g = 26,1°.		
Benzil $(C_6H_5CO)_2$ = **210** (741 mm Druck).		
1,68	0,204	**215**
3,81	0,460	**216**
5,33	0,644	**216**
Lösungsmittel: Äthylalkohol.		
Molekulare Erhöhung für 100 g = **11,5**°.		
Salicylsäure $(C_6H_4OH)COOH$ = **138** (739 mm Druck).		
2,24	0,179	**144**
4,80	0,405	**136**
6,98	0,595	**135**
10,28	0,885	**134**
Lösungsmittel: Chloroform.		
Molekulare Erhöhung für 100 g = 35,9°.		
Benzil, $(C_6H_5CO)_2$ = **210** (737 mm Druck).		
0,82	0,140	**211**
1,69	0,282	**215**
3,55	0,597	**214**
Lösungsmittel: Äther.		
Molekulare Erhöhung für 100 g = 21,1°.		
Benzil, $(C_6H_5CO)_2$ = **210** (741 mm Druck).		
1,19	0,120	**209**
2,98	0,303	**208**
5,02	0,506	**210**
9,51	0,913	**220**

Zum Schlufs sei darauf hingewiesen, dafs noch eine sehr grofse Anzahl sonstiger Methoden oder abgeänderter Apparate für die von uns beschriebenen Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung vorgeschlagen worden sind. Die schon damals sehr umfangreiche Gesamtlitteratur des Gegenstandes findet man bis zum Jahre 1889 in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft Band 22, S. 1084 zusammengestellt.

Schmelzpunktsbestimmung.

Bestimmung im Kapillarrohr im Doppelbade.
Korrektur der Thermometer.
Füllungsmaterial der Bäder.
Der eigentliche Schmelzpunkt.
Allgemeinverhalten der Substanzen beim Schmelzen.
Bestimmung bei sehr hoch schmelzenden und sog. unschmelzbaren Substanzen.

Wir verdanken LANDOLT[1] die ersten ausführlichen Untersuchungen über die Methoden der Schmelzpunktsbestimmung, welche sich beziehen auf:

Schmelzen- und Erstarrenlassen gröſserer Mengen mit direkt eingetauchtem Thermometer;

Erhitzen der Substanz in Kapillarröhren verschiedener Form, auch PICCARDscher Röhrchen[2] in Flüssigkeits- oder Luftbädern;

Das LÖWEsche[3] Verfahren, einen mit der Substanz überzogenen Platindraht in einem Quecksilberbade zu erwärmen, bis durch Abschmelzen Kontakt der Metalle entsteht und dadurch ein elektrischer Strom geschlossen wird. Ein dem letzten ähnliches Verfahren hat CHRISTOMANOS[4] beschrieben. Nach WOLFF[5] soll das LÖWEsche Verfahren bei Verwendung eines recht dünnen Platindrahts sehr gute Resultate geben.

Die Resultate LANDOLTS sind folgende:

Die Methode des Schmelzen- und Erstarrenlassens liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen, und sie muſs als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierzu ist aber immer die Anwendung von etwa 20 g des Körpers nötig. Bei Benutzung gröſserer Quantitäten läſst sich im allgemeinen leichter die Temperatur der Erstarrung als diejenige der Schmelzung ermitteln.

Im Spezialfall verfuhr er folgendermaſsen: 18 g pulverförmiges Anthracen wurden in ein 30 mm weites und 175 mm langes Reagenzrohr gebracht und letzteres in ein solches von 40 mm Durchmesser eingesetzt. Das Ganze umgab man mit einem beiderseitig offenen Glascylinder, unter welchem sich eine Lampe mit ringförmigem Brenner befand. Die innerste Röhre wurde durch einen Kork geschlossen, durch den das Thermometer und ein Rührer gingen. Letzterer wurde mit der Hand in Bewegung gesetzt, sobald beim Erhitzen des Luftbades das Schmelzen begann. Beginn des Schmelzens bei 196°, bei 197° alles geschmolzen, Beginn des Erstarrens bei 196,2°, aber — ohne daſs der Erstarrungspunkt konstant wurde.

Die Schmelzpunktsbestimmungen mittels der Kapillarröhrchen verschiedener Form können untereinander erheblich abweichen, bisweilen fallen dieselben mit den richtigen Werten zusammen, meistens aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen.

Die elektrische Methode giebt nach LANDOLT ebenfalls wenig übereinstimmende und leicht zu hohe Schmelzpunkte.

---

[1] *Z. P.* 4. 357. — [2] *B.* 8. 687. — [3] *Z. A.* 11. 211. — [4] *B.* 23. 1093.
[5] *Dingler*, Polyt. Journ. 217. 411. u. 220. 529.

Apparate zur Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarröhrchen.

Für gewöhnlich nimmt man im Laboratorium die Schmelzpunktsbestimmungen nach der Methode 2 in Kapillarröhren vor, schon weil man sie mit minimalen Substanzmengen ausführen kann.

Verfaſser bedient sich für gewöhnlich des von GRÄBE[1] angegebenen Apparates. Er besteht aus folgender Art von Doppelbad. In einen Kolben aus Jenenser Glas, der sich erfahrungsgemäſs auch bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure sehr lange wiederstandsfähig erweist, wird ein gewöhnliches Reagenzglas gehängt, dessen Länge und Durchmesser so gewählt ist, daſs es ohne weitere Befestigung mit seinem Ringe auf dem Halse des Kolbens aufliegt. Man füllt den Kolben und auch das Reagenzrohr mit konzentrierter Schwefelsäure. In das Reagenzglas stellt man das Thermometer. Um an ihm das Kapillarröhrchen zu befestigen, pflegt man sich eines Gummiringes zu bedienen, der jedoch bei höherem Schmelzpunkt der Substanz bald von den sauren Dämpfen der Schwefelsäure unter gleichzeitiger, sehr unerfreulicher Schwärzung der Säure selbst zerstört wird.

Andere versuchen das Kapillarröhrchen mittels Platindrahts zu befestigen; dieser pflegt aber bald vom Thermometer herunterzurutschen. MICHAEL[2] hat deshalb empfohlen, den zu Schmelzpunktsbestimmungen dienenden Thermometern 20—30 mm oberhalb der Kugel ein Glaspünktchen anschmelzen zu lassen, womit dieser Übelstand beseitigt ist.

Fig. 94. Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung nach GRÄBE.

Doch läſst sich jede Sonderbefestigung des Kapillarröhrchens am Thermometerrohr vermeiden, wenn man so verfährt, daſs man die Kugel des Thermometers durch Eintauchen mit ein wenig Schwefelsäure versieht, und durch diesen möglichst kleinen Tropfen das Kapillarröhrchen zieht, es gleichzeitig weiterhin am Thermometer entlang streichend. Die Adhäsion durch die Schwefelsäure ist dann so stark, daſs das Kapillarrohr, obgleich es, so weit man es mit den Fingern faſste, frei von Schwefelsäure geblieben ist, dennoch so fest am Thermometer haftet, daſs man es jetzt ohne sein Abfallen befürchten zu müssen, in die Schwefelsäure des Reagenzrohrs mit ihm eintauchen und nach beendigter Bestimmung und genügendem Erkalten wieder mit ihm zusammen herausheben kann.

Korrektur der Thermometer.

Nach REISSERT[3] soll man den Nullpunkt der für diese Bestimmungen dienenden Thermometer von Zeit zu Zeit feststellen und die entsprechende Korrektur anbringen. Man muſs sie für den herausragenden Quecksilberfaden nach ihm stets ausführen, da ohne sie, infolge der sehr verschieden groſsen Fehler der Thermometer, Differenzen von mehreren Graden eintreten können. Ist man im Besitz der RIMBACHschen Tabellen, die sich in den Berichten der deutschen

---

[1] *Ann.* 238. 320. — [2] *B.* 28. 1629. — [3] *B.* 23. 2241.

chemischen Gesellschaft[1] abgedruckt finden, so ist die Anbringung der Korrektur eine äufserst einfache Operation. Die Korrektion nach Kopp (s. S. 24) liefert dagegen nach Rimbach bei langen Fäden zu niedrige, bei kurzen zu hohe Werte.

Zumeist wird aber auf derartige Korrekturen kein Wert gelegt, obgleich dieses oft wünschenswert wäre. Roth,[2] der einen auch ohne Anbringung von Korrekturen recht genaue Zahlen angebenden, an den vorhergehendensich anschliefsenden Apparat konstruiert hat, äufserst sich über diese Angelegenheit folgendermafsen:

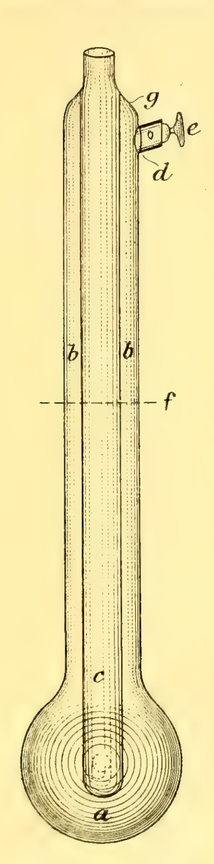


Fig. 95. Roths Apparat.

Die Angaben über den Schmelzpunkt eines Körpers beziehen sich in den chemischen Abhandlungen im allgemeinen auf den unkorrigierten Schmelzpunkt desselben. In den meisten Fällen wird die Korrektur vernachläfsigt, trotzdem die Angaben durch die Korrektur sowohl für die Litteratur, als auch für den praktischen Chemiker erhöhten Wert erhalten. Würde die Korrektur durchgehends eingeführt, so würden die jetzt so häufigen Differenzen zwischen den angegebenen und den gefundenen Zahlen vielfach fortfallen. Für denjenigen, welcher den Schmelzpunkt eines neuen Körpers bestimmt, mag das glatte Schmelzen desselben vielleicht Hauptzweck der Operation sein. Einem anderen jedoch, welcher den Schmelzpunkt später als Hilfsmittel zur Indentifizirung des Körpers benutzen will, ist eine vollständige Übereinstimmung seines gefundenen Schmelzpunkts mit früher angegebenen höchst erwünscht, ja für ihn nötig.

Die Differenzen in den Angaben unkorrigierter Schmelzpunkte werden wahrscheinlich noch dadurch vergröfsert, dafs die Bestimmungen derselben nicht einheitlich geschehen. Zum Teil werden sie ausgeführt, indem man das Thermometer direkt in Schwefelsäure eingetaucht, zum Teil nach der Methode von Anschütz, die von der Gräbeschen sich nur durch die Form des Apparats unterscheidet, wobei sich das Thermometer dem gröfsten Teil seiner Skala nach in einem Luftbade befindet. Die mittlere Temperatur wird bei letzterer Methode eine gröfsere wie bei ersterer und demgemäfs auch die Differenz zwischen den gefundenen Schmelzpunkten eine gröfsere sein.

Um nun Schmelzpunktsbestimmungen stets unter denselben Bedingungen ausführen zu können und der jedesmaligen Korrektur derselben zu entgehen, habe ich obenstehenden Apparat konstruiert, bei dessen Gebrauch ich gleich direkt den korrigierten Schmelzpunkt ablesen zu können hoffte.

In einen Rundkolben *a* von 65 mm Durchmesser und 200 mm langem, 28 mm weitem Halse *b* ist ein 15 mm weites Glasrohr *c* bis 17 mm vom Boden des Rundkolbens eingelassen. Dieses Rohr ist unten geschlossen, oben

[1] *B.* 22. 3072. — [2] *B.* 19. 1970.

bei *g* mit dem Kolbenhalse *b* verschmolzen. Bei *d* ist ein 11 mm weiter Tubus eingelassen, welcher seitlich eine runde Öffnung besitzt. In diesen Tubus paſst ein eingeschliffener, hohler Glasstöpsel *e*, an welchem sich gleichfalls eine seitliche Öffnung befindet.

Vor dem Gebrauche wird der Kolben *a* durch den Tubus mit konzentrierter farbloser Schwefelsäure bis zur Marke *f* etwa gefüllt, dann wird der Stopfen *e* so eingefügt, daſs die beiden seitlichen Öffnungen von *e* und *d* korrespondieren. Wird nun die Schwefelsäure erhitzt, so steigt sie in *b* in die Höhe und so befindet sich ein in *c* eingeführtes Thermometer bis nahezu 280° in einem von heiſser Schwefelsäure umschlossenen Luftbade.

Meine nächste Aufgabe bestand darin, nachzuweisen, ob in diesem Luftbade überall eine gleiche Temperatur herrschte, oder ob in verschiedener Höhe desselben Temperaturdifferenzen auftreten. Letzteres ist der Fall; doch sind die gefundenen Differenzen sehr geringe. Beim Anwärmen (60—70°) besteht eine Differenz von 8°, die sich aber durch verlangsamtes Erwärmen bis auf 3—4° herabdrücken läſst. In höherer Temperatur tritt allmählich auch bei fortschreitendem Erwärmen von selbst ein Ausgleich ein, und gegen 150° beträgt die Differenz wiederum 3—4°; ein weiterer Ausgleich der Temperaturen findet nun nicht mehr statt. Die Gröſse der Korrektur, welche diese Differenz bei einer Schmelzpunktsbestimmung hervorruft, ist = 0,16°, eine Gröſse, die wir um so mehr vernachläſsigen dürfen, als auch die jetzige Methode der Schmelzpunktskorrektion gleich groſse, ja gröſsere Differenzen nicht ausschlieſst.

Hiernach müſsten die in vorbeschriebenem Apparate abgelesenen Schmelzpunkte korrigierte sein. Und in der That wies ich experimentell nach, daſs die gefundenen Schmelzpunkte mit solchen, die in freier Schwefelsäure bestimmt und nach bekannter Formel[1] korrigiert sind, so nahe, wie es Beobachtungsfehler zulassen, übereinstimmen.

Ich benutzte zu den folgenden Bestimmungen ein und dasselbe Thermometer. Bei den Bestimmungen in freier Schwefelsäure tauchte es bis —10° seiner Skala in dieselbe ein. Bei den Bestimmungen im Schmelzpunktsapparat war das Thermometer bis 280° von Schwefelsäure umgeben.

		Schmelzpunkt bestimmt in		
	mittl. Temp.	H_2SO_4	Apparat	korrig.
Benzoesäure	35°	121,5°	123°	123,3°
Harnstoff	35	132	135,5—134	134,1
α-Pikolinquecksilberdoppelsalz . .	35	154	156,5—157	157
Pyridinquecksilberdoppelsalz . .	40	174,5	178	178,4
β-Dinitronaphtalin	35	168,5	172	172,2
Nikotinsäure	50	228	235	234,6

Praktisch hat sich der Apparat aufs beste bewährt. Die Schwefelsäure, welche ich vor einem Jahre einfüllte, ist heute noch ebenso farblos und nahezu von demselben spezifischen Gewicht wie damals. Vor allem aber ist hervorzuheben, daſs sich in ihm die Schmelzpunktsbestimmungen sehr scharf aus-

[1] $0{,}000156\ a\ (t - t_0)$.
t Ablesung des Thermometers.
t_0 die Temperatur.
a die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens.

führen lassen, weil so leicht kein Überhitzen der Schwefelsäure eintritt, obschon zur Erreichung höherer Temperaturen mit lebhafter Flamme erhitzt werden mufs. Einerseits verhindert die im Apparate befindliche verhältnismäfsig grofse Menge Säure ein solches Überhitzen, andererseits wird durch den Druck, welchen die hohe Säule in *b* auf *a* ausübt, ein ausserordentlich lebhafter Austausch zwischen den kälteren und wärmeren Säureschichten bewirkt, wodurch einem Überhitzen gleichfalls energisch entgegengesetzt wird. Demgegenüber hebt Roth als einzigen Übelstand des Apparats hervor, dafs sich in ihm Temperaturen, die über 250° liegen, schwierig erreichen lassen.

Füllungsmaterial der Bäder.

Für gewöhnlich werden beide Apparate mit Schwefelsäure wegen ihres hohen Siedepunkts gefällt. Man kann aber auch Olivenöl, Glycerin und ähnliches anwenden. Weiteres hierüber finden wir noch bei Michaels Verfahren zur Schmelzpunktsbestimmung unter besonderen Verhältnissen.

Für unter 100° schmelzende Körper kann natürlich auch Wasser dienen. Zu den unter 100° schmelzenden Körpern gehören nun alle Fette, von denen besonders oft Schmelzpunktsbestimmungen zu machen sind. Da nun Fett und Wasser aufeinander nicht wirken, braucht das Kapillarröhrchen unten nicht geschlossen zu sein und schon Bouis[1] hat daraufhin folgende elegante Methode gerade zur Bestimmung ihres Schmelzpunkts angegeben.

Man taucht ein beiderseits offenes Kapillarröhrchen etwa $^1/_2$ cm tief in das geschmolzene Fett, läfst dieses im Röhrchen erstarren, und befestigt es alsdann mit einem Kautschukring am Thermometer. Nunmehr beobachtet man den Punkt, bei welchem nach dem Erwärmen des Wassers, im inneren Reagenzglas des Gräbe'schen Apparats etwa, Wasser mit dem geschmolzenen Fett im Kapillarrohr aufsteigt. Die vom Verfasser aufserordentlich oft benutzte Methode giebt bei Stearinsäure, Palmitinsäure und Gemischen von diesen ausgezeichnete, sehr zuverlässige Resultate.

Der eigentliche Schmelzpunkt.

Nach Reissert,[2] der sich sehr ausführlich mit der Frage beschäftigt hat, welcher Punkt als der wahre Schmelzpunkt anzusehen ist, ist der des beginnenden Schmelzens als eigentlicher Schmelzpunkt anzugeben. Weil die Temperatur innerhalb der Kapillarröhre stets etwas niedriger als an ihren Wänden ist, schmelzen die an der Glaswand haftenden Teilchen etwas früher als die im Innern befindlichen Partien, und die Verflüssigung dieser ersten Anteile liegt eben der wahren Schmelztemperatur am nächsten. Es empfiehlt sich daher oft, die Kapillare nach dem Füllen der Substanz durch Aufklopfen wieder zu entleeren und nun an den jetzt noch am Glase haftenden Teilchen den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Zu welchen Irrthümern ungenaue Schmelzpunktsbestimmungen führen können, zeigt die noch im Jahre 1895 auf derartiges hin aufgestellte Be-

[1] *Ann.* 44. 152. — [2] *B.* 23. 2241.

hauptung HOWES,[1] dafs die Phtalsäure in zwei Modifikationen, nämlich einer bei 203° und einer bei 184° schmelzenden existiere. Er wollte danach in die Litteratur eine α- und eine β-Phtalsäure einführen, indem er annahm, dafs in dem einen Falle die mit den Carboxylen verbundenen Kohlenstoffatome durch einfache, in dem anderen durch doppelte Bindung vereinigt sind. Er hat zum grofsen Teil auf seine Schmelzpunktbestimmungen hin die früher oft diskutierte und schliefslich seit langem im verneinenden Sinne entschiedene Frage über die Isomerie der 1 2- und 1 6-Benzolderivate wieder angeregt, und im entgegengesetzten Sinne entschieden zu haben geglaubt. Doch zeigten die Untersuchungen GRÄBES,[2] der die Angaben HOWES prüfte, dafs von einem bestimmten Schmelzpunkt der Phtalsäure in den üblichen Apparaten überhaupt nicht die Rede sein kann.[3] Je nach der Art des Erhitzens, der Menge der Substanz und dem Durchmesser des Schmelzpunktsröhrchens kann man das Schmelzen bei jeder beliebigen, zwischen 180—200° liegenden Temperatur bewirken. In der Regel beobachtete er es bei 195°, etwas tiefer bei langsamem Erhitzen des Bades und etwas höher bei schnellem Erwärmen. Vielleicht ist aber die Bestimmung auch des Schmelzpunktes der so leicht ein Anhydrid bildenden Phtalsäure nach der neuen Methode MICHAELS, die wir zum Schlufs dieses Abschnittes bringen, in zuverläfsiger Weise zu ermöglichen. Dieses Beispiel zeigt gewifs deutlich, von welchem Interresse zuverlässige Schmelzpunktsbestimmungen sein können und wie erfreulich die Verbesserung der Methoden hierfür ist.

Das Allgemeinverhalten der Substanzen beim Schmelzen.

Erfahrungsgemäfs drücken Verunreinigungen den Schmelzpunkt fast stets in auffallend starkem Mafse herab. Als besonders markantes Beispiel sei die Mitteilung SALKOWSKIS[4] angeführt, der zufolge ein Gemisch von 35 Teilen Hydrozimmtsäure und 65 Teilen Phenylessigsäure schon bei 21° schmilzt und bei Zimmertemperatur lange flüssig bleibt, während reine Hydrozimmtsäure bei 77°, reine Phenylessigsäure bei 47,5° schmilzt.

Das Gegenteil ist nur sehr selten beobachtet; so erwähnt WALLACH,[5] dafs unreine Präparate von Kampferderivaten höher schmelzen als die reinen.

Auch zeigen ganze Körperklassen hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte ein bestimmtes Verhalten. So differieren Ortsisomere, die fast den gleichen Schmelzpunkt zeigen, in dem Schmelzpunkte ihrer Acetylderivate zumeist bedeutend, und der Schmelzpunkt der Hydrazone[6] wird nur bei raschem Erhitzen konstant gefunden.

Besondere Schwierigkeiten bereiten Schmelzpunktsbestimmungen, wenn das Material, von dem sie bestimmt werden sollen, zur Wasserabgabe neigt. Es seien hierfür die Erfahrungen mit dem Schmelzpunkt der Camphoronsäure angeführt. KACHLER[7] giebt ihn zu 110° oder 115° an, und sagt bereits, dafs er schwer zu bestimmen sei. KISSLING[8] fand ihn bei 137°. Später fanden KACHLER und SPITZER,[9] dafs der Schmelzpunkt nicht genau zu

---

[1] *Am. Ch.* 18. 390. — [2] *B.* 29. 2802. — [3] *Ann.* 238. 321. — [4] *B.* 18. 321.
[5] *B.* 25. 919. — [6] *B.* 23. 1583. — [7] *Ann.* 159. 288. — [8] *Dissert.* Würzburg 1878.
[9] *M. Ch.* 6. 176.

bestimmen ist. Wird die Säure in ein enges dünnwandiges Röhrchen eingefüllt und dieses allmählich im Schwefelsäurebade erhitzt, so beginnt dieselbe zwischen 135—140° zu schmelzen, und bei erneutem Erhitzen der erstarrten Substanz schmilzt diese schon viel niedriger. Um also die Wasserabspaltung möglichst zu vermeiden, wäre bei der Schmelzpunktsbestimmung nur kurze Zeit vor dem eigentlichen Schmelzen zu erhitzen. Wird das, die lufttrockene Camphoronsäure enthaltende Röhrchen in eine bereits auf 140° erhitzte Schwefelsäure gebracht, so bleibt die Substanz im Röhrchen zunächst unverändert und kommt erst nach weiterem Erhitzen über 150°, etwa bei 158°, zum Schmelzen. Wenn die lufttrockene Substanz dagegen längere Zeit auf 100—120° erhitzt wird, so verwandelt sie sich nahezu vollständig in die Verbindung $C_9H_{12}O_5$, welche konstant bei 135—136° schmilzt Reyher[1] fand, daſs beim raschen Erhitzen, wenn das Schmelzröhrchen erst bei etwa 120° in das Ölbad getaucht wurde, die Säure bei 147° unter Wasserabspaltung zu schmelzen anfing, bei 151° war Ende des Schmelzens unter Auftreiben. Erwärmte er dagegen ganz langsam bei kleiner Flamme, so war der Beginn des Schmelzens bei 138°, deutliches Schmelzen bei 139—141°, bei 141,5° Ende des Schmelzens unter Auftreiben. Nach Hess[2] schmilzt reine Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ beim Erhitzen, wenn man die Temperatur oberhalb 100° nur langsam, d, h. pro Minute nur etwa einen Grad steigen läſt, bei 136—137°, indem sie schon vorher unter Wasserverlust, wenigstens gröſstenteils, in die Anhydrocamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ übergegangen ist. Taucht man dagegen eine mit der frischen Säure beschickte Schmelzpunktskapillare in ein auf jene Temperatur erwärmtes Bad, so vergeht ziemlich lange Zeit, ehe das Schmelzen beginnt. Bei sehr schnellem Erhitzen der Badflüssigkeit tritt das Schmelzen stets zwischen 148—150° ein. Bredt[3] hat dann gefunden, daſs Camphoronsäure nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 136—137° zeigt. Aus diesen angeführten Daten verschiedener Beobachter sehen wir, daſs das höhere oder niedrigere Schmelzen der Camphoronsäure vom schnellen oder langsamen Erhitzen des Bades abhängt. Auſserdem variiert sie noch je nach der Weite des Schmelzröhrchens, indem in engeren Röhrchen ein früheres Schmelzen als bei weiten, wie es Reisserts Anschauungen entspricht. Die durch das Erhitzen bald mehr bald weniger begünstigte Wasserabspaltung wird wohl hauptsächlich Ursache dieses Verhaltens sein, indem dadurch statt einer einheitlichen Substanz Gemische der Säure mit ihrem Anhydrid zum Schmelzen gebracht werden müssen. Ähnliche Erscheinungen, wie die mitgeteilten, beobachtet man auch bei weiteren Säuren der Kampferreihe[4] sowie an der Trimethylbernsteinsäure[5] u. s. f.

Daſs in manchen Fällen ganz sicher der Wassergehalt Ursache des Verhaltens beim Schmelzen ist, folgt aus der Beobachtung Wolffensteins[6] am Platindoppelsalz des salzsauren Kaseïns, welches mit einem Molekül Wasser $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ krystallisiert. Das wasserhaltige Salz schmilzt nämlich bei ca. 78°, wenn man es plötzlich in einen auf die betreffende Temperatur erwärmten Schmelzpunktsapparat bringt. Hingegen schmilzt es erst bei 175°, wenn es in gewöhnlicher Weise langsam im Schmelzapparat erwärmt wird, da das Wasser sehr leicht weggeht. Das

---

[1] *Dissertat.* 41. — [2] *B.* 28. 2687. — [3] *Ann.* 226. 252. — [4] *B.* 28. 1351.
[5] *Ann.* 292. 78. — [6] *B.* 27. 2617.

wasserfreie Salz zeigt bei den verschiedenen Erwärmungsarten keinen Unterschied im Schmelzpunkt.

Manche Substanzen zeigen auch sozusagen Doppelschmelzpunkte, indem der Beginn des Schmelzens und das volle Schmelzen weit auseinanderliegen. Dahin gehört z. B. das p-Azophenetol.[1] Es schmilzt konstant bei 136° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 165° klar und durchsichtig wird.

Das Dibenzoylaceton[2] schmilzt bereits, wenn man es in ein 85—90° warmes Bad taucht, wird dann gegen 93° aber wieder fest und schmilzt nun zum zweiten Male bei 101—102°.

Schmelzpunktsbestimmungen von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren Verbindungen.

Schon Riban[3] stellte den Schmelzpunkt des Additionsproduktes der Salzsäure mit einem Terpen $C_{10}H_{16}.HCl$, das sehr leicht sein HCl abgiebt, so fest, daſs er ihn in einer mit salzsaurem Gas gefüllten, beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhre bestimmte. Da Chloranil vor dem Schmelzen bereits vollständig sublimiert, füllte Gräbe[4] ein wenig davon in ein Kapillarröhrchen, schmolz dieses ebenfalls zu und konnte den Schmelzpunkt nun zu 290° bestimmen.

Die Verwendung von nachträglich zugeschmolzenen Röhrchen hat nun Michael[5] in der erforderlichen Weise weiter entwickelt, und so seit dem Jahre 1895 die Schmelzpunktsbestimmungen organischer Verbindungen, deren Schmelzpunkt man bis dahin zum Teil überhaupt nicht ermitteln konnte, ermöglicht. Einige von diesen Körpern, wie die Fumarsäure,[6] entgingen bis dahin der Bestimmung, da sie, bevor die nötige Temperatur erreicht wird, sublimieren; sonstige, wie die Dibrombernsteinsäure,[7] werden vor der Schmelzung zersetzt; während der Schmelzpunkt bei anderen Produkten so hoch liegt, daſs die vorher beschriebenen und bis dahin angewandten Apparate zur Ermittelung desselben sich nicht eignen. Da man durch das Fehlen dieser so charakteristischen Eigenschaft häufig den langen Weg der Analyse und des Studiums der Zersetzungen des Körpers anzutreten genötigt ist, so schien ihm mit Recht eine Methode, bei deren Anwendung die groſse Mehrzahl der bisherigen Ausnahmen verschwindet, von Interesse zu sein.

Bei diesen Versuchen ist er von zwei Gedanken ausgegangen; zunächst schien es nicht ausgeschlossen, daſs, wenn man die zersetzliche oder sublimierbare Substanz in eine Flüssigkeit bringt, die schon bis ziemlich nahe zu dem betreffenden Schmelzpunkt erhitzt ist, und dann rasch weiter erhitzt, die die Zersetzung bezw. Verflüchtigung des Körpers vermieden werde; dann schien es wohl möglich, daſs ein Zuschmelzen des Röhrchens, wodurch man einen etwas gröſseren Druck erreichen kann, in der gleichen Richtung wirken werde.

Bei Bestimmungen von Schmelzpunkten, die unter 300° liegen, hat er den umseitig abgebildeten, von ihm schon früher konstruirten Apparat benutzt, mit der Abänderung, daſs ein enges, unten zugeschmolzenes und oben

---

[1] *B.* 25. 3332. — [2] *B.* 26. *R.* 874. — [3] *B. Par.* 24. 14. — [4] *Ann.* 263. 19.
[5] *B.* 28. 1629. — [6] *Ann.* 188. 87. — [7] *Ann.* Suppl. II, 90 und *B.* 18. 739.

rechtwinklig gebogenes Glasrohr durch ein zweites Loch, neben dem Thermometer, sich leicht auf und nieder bewegen läfst. Etwa 30—40 mm über dem unteren Ende dieses Schiebers wurde das schon erwähnte Glaspünktchen angeschmolzen und dicht darüber ein Stück Platindraht zuerst angebunden und nun zwei oder dreimal locker um den Schieber gewunden; man erhält dadurch eine Spirale, die dazu dient, die Schmelzröhrchen zu tragen.

Man hat also bisher bei organischen Körpern, deren Schmelzpunkte höher als 300° liegen, sich meistens damit begnügt, diese Thatsache anzuführen, trotzdem jetzt das bis zu 500° gehende Thermometer überall zugänglich ist. Als Flüssigkeit zur Bestimmung von Schmelzpunkten, die zwischen 300—400° liegen, zeigt sich nach Michael gewöhnliches Paraffin am brauchbarsten, wovon aber vorher etwa ein Drittel abdestilliert werden mufs. Dasselbe läfst sich zuerst bis auf 410° erhitzen. Leider fällt beim Gebrauch des Paraffins sein Siedepunkt allmählich, man kann aber eine ziemlich grofse Anzahl von Bestimmungen ausführen, bevor der Siedepunkt bis auf 380° gefallen ist. Der Schmelzpunktsapparat wird für so hohe Temperaturen am besten aus schwer schmelzbarem Glas geblasen und die Kugel des äufseren Erhitzungsrohrs war weggelassen; auch die Schmelzröhrchen waren bei Bestimmungen von hochschmelzenden Körpern aus schwer schmelzbarem Glas bereitet, da sonst häufig kleine Explosionen stattfanden. Es ist bei Bestimmungen in Paraffin unerläfslich, dafs man durch Benutzen des Rührers für gleichmäfsige Verteilung der Wärme sorgt, und zum Vermeiden der Überhitzung ist es nötig, eine dicke, mit kreisförmigem Ausschnitt versehene Asbestplatte über das Erhitzungsrohr fast bis auf die Höhe der Thermometerkugel zu schieben.

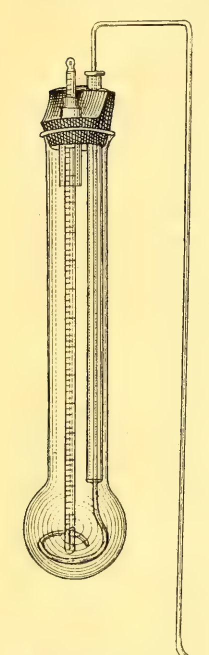


Fig. 96. Michaels Apparat.

Für Schmelzpunkte, die zwischen 400—450° liegen, hat er keine dienliche Flüssigkeit ausfinden können; allerdings giebt es eine Anzahl organischer Verbindungen, die noch bedeutend höher sieden, aber einige davon, die versucht wurden, zersetzten sich zu leicht bei hoher Temperatur, um praktisch verwertbar zu sein. In seinen Versuchen bei Temperaturen von 400—450° wurde ein Metallbad benutzt, worin der Schmelzpunktsapparat so weit eingetaucht war, dafs das Schmelzröhrchen sich wenig unter dem Niveau des Metalls befand. Er überzeugte sich, dafs man richtige Schmelzpunkte in einem solchen Bad erhalten kann, wenn man für gute Verteilung der Wärme sorgt. Es wurde dies erreicht, indem das untere Ende des Rührers aus drei Windungen bestand, wobei aber zu bemerken ist, dafs eine Temperatur von 450° nur durch fortwährendes Bewegen des Rührers zu erreichen war. Unter diesen Umständen ist es jedoch schwierig, den Moment des Schmelzens scharf zu beobachten. Dieses Hindernis liefs sich aber dadurch vermeiden, dafs ein Sonnenstrahl auf die Thermometerkugel reflektiert wurde. Die Schmelzröhrchen sollen einen Durchmesser von mindestens 1 mm haben, da der Einflufs der Kapillarität auf den Schmelzpunkt bei Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren nach Michael im allgemeinen gröfser ist als der, den

Landolt[1] bei gewöhnlichen Bestimmungen beobachtet hat. Es ist zweckmäfsig, beim Gebrauch des Schiebers gleichzeitig ein Röhrchen an dem Thermometer zu befestigen, um den Zeitpunkt zum Eintauchen des Schiebers zu erkennen; hervorzuheben ist aber, dafs der richtige Schmelzpunkt meistens erst durch mehrere Versuche zu ermitteln ist.

Fumarsäure: Im offenen Röhrchen in auf 280° erhitzte Schwefelsäure eingetaucht, fand keine Schmelzung statt, und beim schnellen Erhitzen der Flüssigkeit sublimiert die Fumarsäure zum gröfsten Teil unter 290° weg; bei dieser Temperatur schmilzt der geringe Rückstand; das gleiche Verhalten wurde beobachtet beim Einführen eines Röhrchens in auf 290° erhitzte Schwefelsäure. Im zugeschmolzenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt, findet gegen 260° die Bildung von etlichen schwärzlichen Pünktchen statt, aber bei 286—287° liegt vollkommene Schmelzung vor. Bringt man ein zugeschmolzenes Röhrchen in auf 282° erhitzte Schwefelsäure, so sublimiert wenig von der Substanz, indem der Rest bei 287—288° schmilzt.

Dibrombernsteinsäure: Im offnen Röhrchen ist keine Schmelzung zu bemerken; die Säure fängt bei etwa 250° an sich zu verflüchtigen, und bei 280° ist alles als krystallinisches Sublimat im oberen Teil des Röhrchens. Im zugeschmolzenen Röhrchen von gewöhnlicher Temperatur an erhitzt, sind meistens gegen 250° einige schwarze Pünktchen bemerkbar und bei 255 bis 256° findet scharfe Schmelzung unter reichlicher Bromwasserstoffentwickelung statt. Eingetaucht bei 255° schmolz eine Probe erst bei 260—261°.

Chloranilsäure: Nach A. W. Hofmann[2] fängt diese Substanz bei 150° zu sublimieren an, zwischen 210—220° geht sie rasch weg; aber schnell erhitzt, schmilzt sie unter Verkohlung. Die Sublimation beginnt schon im Wasserbad; im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen auf gewöhnliche Weise oder auch rasch erhitzt, ist fast die ganze Menge der Substanz wegsublimiert, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist, aber am Schieber bei 278° eingetaucht, schmilzt sie im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen bei 283—284°, während also Gräbe, wie oben mitgeteilt wurde, 290° gefunden hat.

Theobromin: Im offenen Röhrchen sublimiert es unter Zersetzung und es ist kein Schmelzpunkt zu bestimmen; im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt es bei 329—330°, erstarrt bei 319—320° und schmilzt wieder bei 329—330°.

Oxamid: Im offenen Röhrchen erhitzt, sublimiert es zum gröfsten Teil und der schwarze Rückstand bleibt unschmelzbar; das gleiche Resultat wird durch Einführen bei 410° erhalten; im zugeschmolzenen Röhrchen bei 410° eingeführt, schmilzt es unter Zersetzung bei 417—419°, obwohl auch in diesem Fall ein Teil vor der Schmelzung wegsublimiert.

Indigblau: Ein Schmelzpunkt des künstlichen Produkts ist, im offenen sowie im zugeschmolzenen Röhrchen und allmählich erhitzt, nicht zu bestimmen, da es sich dabei zersetzt. Im zugeschmolzenen Röhrchen bei 385° eingeführt, schmilzt es bei 390—392° zu einer purpurroten Flüssigkeit, indem gleichzeitig Zersetzung stattfindet.

Sehr bemerkenswert ist der Einflufs, welcher durch das Zuschmelzen des Röhrchens auf das Verhalten von Substanzen, z. B. der Fumarsäure, beim Erhitzen ausgeübt wird, und Michael meint, dafs dieser Unterschied kaum

---

[1] *Z. P.* 4. 371. — [2] *Ann.* 52, 59.

durch die dadurch veranlaſste Druckzunahme erklärt werden kann, und daſs besondere Versuche über den Einfluſs des Drucks auf die Schmelzpunkte von organischen Verbindungen zum Verständnis dieser Erscheinung notwendig sind. Er hebt hervor, daſs bei manchen organischen Substanzen eine nicht unbeträchtliche Differenz vorkommt, wenn man die Schmelzpunkte nach der üblichen Methode im offenen, oder statt dessen im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

Betrachten wir das über Schmelzpunktsbestimmungen Mitgeteilte, so sehen wir, daſs Schmelzpunktsbestimmungen eigentlich nur mittels Kapillarröhrchen ausgeführt werden. daſs der gefundene Punkt aber sehr von der verwendeten Methode abhängt, indem sie ihrerseits wieder Differenzen je nach der Weite des verwendeten Kapillarröhrchens zuläſst. Kurzum da, wo es sich um schwerbestimmbare Schmelzpunkte handelt, wird man diese am besten, sei es im offenen, sei es im geschlossenen Kapillarrohr, nach der im Vorangehenden empfohlenen, von Reissert herrührenden Methode so bestimmen, daſs man das gefüllte Kapillarröhrchen wieder entleert, und nun den Schmelzpunkt des an der Wand hängen gebliebenen Restes bestimmt, indem er so vom Durchmesser der Kapillare unabhängig gemacht wird, worauf man in seiner Mitteilung besonders angiebt, daſs man auf diese Art verfahren ist.

Siedepunktsbestimmung kleiner Flüssigkeitsmengen.

a) Methode von Siwoloboff.

Siwoloboff[1] empfiehlt für den Zweck folgendes Verfahren, welches den Siedepunkt selbst eines Tropfens einer reinen Verbindung zu bestimmen gestattet. Er hat hierbei wohl unabsichtlich eine Idee von Schumann[2] wieder verwendet, der auf diesem Wege, nämlich durch das dauernde Austreten von Luftbläschen aus der Kapillare das Stoſsen siedender Flüssigkeiten vermeiden wollte.

Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in eine Glasröhre, deren Ende vorher ausgezogen und zugeschmolzen wurde. Darauf führt man in dieselbe ein Kapillarröhrchen ein, welches bei *A* zugeschmolzen ist, wodurch man in die Flüssigkeit ein kleines Bläschen Luft bringt.

Die so zubereitete Glasröhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, befestigt man an ein Thermometer und verfährt dann so, wie zur Bestimmung des Schmelzpunkts (siehe dort).

Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Kapillarröhrchen einige Luftbläschen, wie dies gewöhnlich beim Anfang des Siedens einer Flüssigkeit der Fall ist, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen Faden kleiner Dampfbläschen bilden. Dies ist der Moment, in welchem das Thermometer genau den

[1] *B.* 19. 795. — [2] *Z. A.* 9. 249.

Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit anzeigt. Die Bestimmung mufs einige Male wiederholt und das Mittel genommen werden. Die Kapillare hindert den Siedeverzug der Flüssigkeit und ist für jeden Versuch zu erneuern.

Biltz,[1] der die Methode Siwoloboffs sehr empfiehlt, fand, als er den Siedepunkt einer kleinen Menge von Tetrabromäthan mit ihrer Hilfe bestimmen wollte, dafs dieses sich bei Atmosphärendrucke zersetzt. Er verband deshalb das Substanzgläschen mit einer Saugpumpe und einem Manometer. So gelang es ihm dann leicht, den Siedepunkt der wenigen Tropfen Substanz mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Er fand 144° bei 41 mm Druck, während er von anderer Seite für grofse Substanzmengen zu 139° angegeben war.

b) Methode von Schleiermacher.

Die Methode von Siwoloboff wird in vielen aber nicht in allen Fällen ausreichen, da ihre Resultate keine übermäfsig genauen sein können. Sind jedoch solche nötig, so wird man das nicht schwierig ausführbare, wenn auch etwas umständliche Verfahren Schleiermachers benutzen.

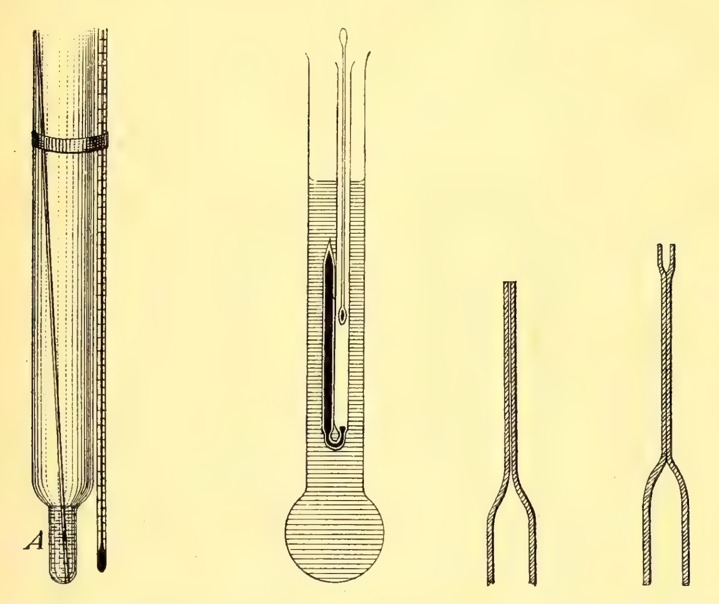


Fig. 97. Siwoloboffs Apparat. Fig. 98. Schleiermachers Apparat nebst Zubehör.

Die Methode Schleiermachers[2] ist für bei gewöhnlicher Temperatur feste und flüssige Körper brauchbar, und gestattet die Feststellung des Siedepunkts mit mindestens gleicher Sicherheit wie die für gröfsere Flüssigkeitsmengen üblichen Bestimmungsweisen.

Im wesentlichen gestaltet sich die Ausführung folgendermafsen. Die

[1] *B.* 30. 1208. — [2] *B.* 24. 944.

Substanz befindet sich im geschlossenen Schenkel eines U-Rohres, der aufserdem vollständig mit Quecksilber erfüllt ist. Der offene Schenkel bleibt bis auf seinen untersten, ebenfalls von Quecksilber erfüllten Teil leer und nimmt das Thermometer auf. Erhitzt man das U-Rohr in einem Flüssigkeitsbade, bis sich Dampf aus der Substanz entwickelt, und liest in dem Moment, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln gleich hoch stehen, der Dampf also gerade Atmosphärendruck hat, das Thermometer ab, so erhält man die gesuchte Siedetemperatur.

Um das U-Rohr herzustellen und luftfrei mit der Substanz und Quecksilber zu füllen, zieht man ein ca. 50 cm langes Stück eines gewöhnlichen, 6—8 mm weiten Biegerohrs, das rein und trocken sein mufs, an einem Ende zu einer etwa 1—2 mm weiten Kapillare aus (selbstverständlich so, dafs kein Wasserdampf in das Rohr hineingelangt (Fig. 98).

Die Kapillare wird da, wo sie an das weitere Rohr ansetzt, zu einer haarfeinen, etwa 50 mm langen Kapillare nochmals ausgezogen und das weitere Ende bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten (Fig. 98). Das Rohr wird nun zum U gebogen, so dafs der offene Schenkel etwa doppelt so lang ist als der geschlossene, letzerer also ca. 15 cm lang wird. Hierzu läfst man an der bezeichneten Stelle das Rohr vor der Flamme auf ungefähr halbe Weite einsinken und biegt um. Die Schenkel sollen alsdann parallel stehen und sich fast berühren. Nun wird das Rohr gefüllt, indem man die Substanz in den offenen Schenkel eintropft oder eventuell als Pulver einschüttet und durch die Biegung in den geschlossenen Schenkel überführt. Hierauf läfst man in den offenen Schenkel Quecksilber einfliefsen (am bequemsten aus einer Hahnbürette oder Papiertrichter), bis dasselbe in beiden Schenkeln etwa 2 cm unter dem geschlossenen Ende steht. Ist die Substanz flüssig, so hat sie sich von selbst im geschlossenen Schenkel über dem Quecksilber gesammelt. Ist sie fest und teilweise an der Wand des geschlossenen Schenkels hängen geblieben, so bringt man sie leicht durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen nach oben. Etwa im offenen Schenkel zurückgebliebene Teile der Substanz schaden keineswegs. Nunmehr bringt man die Substanz im geschlossenen Schenkel zum schwachen Sieden und erreicht dadurch, dafs Luft, die in ihr oder an der Rohrwand absorbiert ist, durch die feine Kapillare entweicht. Dann läfst man vorsichtig soviel Quecksilber zufliefsen, dafs das obere Ende des geschlossenen Schenkels bis in die weitere Kapillare hinein mit der flüssigen oder flüssig erhaltenen Substanz erfüllt ist, und sehmilzt die feine Kapillare mit einer kleinen Stichflamme in der Mitte ab. Bei richtiger Ausführung bleibt in der kapillaren Spitze nur eine minimale Luftblase (oder Blase eines gasförmigen Zersetzungsprodukts) zurück, die auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne allen Einflufs ist und durch Verhinderung eines Siedeverzugs im Gegenteil vorteilhaft wirkt. Endlich entleert man den offenen Schenkel bis zum Beginn der Biegung von Quecksilber, indem man das U-Rohr, den geschlossenen Schenkel nach abwärts, bis zur Horizontalen neigt. Die Verengerung an der Biegung verhindert dabei das Austreten des Flüssigkeitstropfens und den Eintritt einer Luftblase in den geschlossenen Schenkel (s. Fig. 98).

Nachdem so das Rohr zum Versuch fertiggestellt ist, bringt man es in das Heizbad. Für Substanzen, die unterhalb 100° sieden, dient Wasser, für höher siedende Paraffin oder Schwefelsäure als Heizflüssigkeit. Als Gefäfs

kann man ein nicht zu enges Heizrohr des V. MEYERschen Dampfdichteapparats verwenden. Das U-Rohr wird darin mit seinen Schenkeln symmetrisch zur Axe und annähernd vertikal befestigt, etwa an einem darum geschlungenen Draht aufgehängt, so dafs es sich mit seinem unteren Ende ca. 10 cm vom Boden des Gefäfses und mit seiner kapillaren Spitze ca. 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Das offene Ende ragt aus der Heizflüssigkeit heraus. In dieses wird das Thermometer eingehängt, so dafs sein Reservoir in der halben Höhe des vom Dampf erfüllten, geschlossenen Rohrendes steht. Durch die Einführung des Thermometers in das offene Rohr erhält man die Temperatur des Dampfes sicherer, als wenn man dasselbe in die Heizflüssigkeit eintauchen würde, weil so der Dampf und die Luft, deren Temperatur das Thermometer anzeigt, nahe unter gleichen Heizverhältnissen stehen. Die ganze Anordnung zeigt Fig. 98.

Sobald sich eine Dampfblase gebildet hat, reguliert man die Heizung so, dafs das Quecksiber im geschlossenen Schenkel möglichst langsam sinkt; in dem Augenblick, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln die gleiche Höhe haben, giebt das Thermometer die Siedetemperatur für den herrschenden Barometerstand an. Den „normalen Siedepunkt" unter 760 mm Druck kann man ebenso leicht bestimmen, auch wenn der augenblickliche Barometerstand nicht der normale ist. Ist derselbe z. B. 750 mm, so wartet man, bis das Quecksilber im offenen Schenkel 10 mm höher steht, als im geschlossenen, dann ist der Druck des Dampfes gerade 760 mm und seine Temperatur der normale Siedepunkt. Es genügt dabei, die Höhendifferenz nach dem Augenmafs oder nach rohen Marken (Tintenstriche, Papierstreifen), welche man am Heizgefäfs anbringt, abzuschätzen, da z. B. für Wasser eine Differenz von 3 mm einer Temperaturdifferenz von nur 0.1^0 ($14 \text{ mm} = 0.5^0$) entspricht.[1] Genauer erhält man die Siedetemperatur, wenn man durch abwechselndes, geringes Steigern oder Erniedrigen der Temperatur der Heizflüssigkeit die Quecksilberkuppen bald in der einen und bald in der anderen Richtung bewegt und jedesmal das Thermometer abliest, sobald die richtige Einstellung erreicht ist. Man erhält dann eine Reihe wenig schwankender Zahlen, als deren Mittelwert sich die gesuchte Siedetemperatur ergiebt.

Wie die Dampfspannungsmethode der Destillationsmethode in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der der normale Siedepunkt bestimmt werden kann, überlegen ist, so bietet sie noch einen weiteren Vorteil hinsichtlich einer Fehlerquelle, welche wohl nicht immer berücksichtigt wird.

Wenn der Quecksilberfaden eines Thermometers zum Teil aus dem Raume, dessen (höhere) Temperatur bestimmt werden soll, herausragt, zeigt dasselbe bekanntlich zu niedrig. Der Betrag der anzubringenden Korrektion ist nicht immer mit Sicherheit anzugeben. Bei der Siedepunktsbestimmung durch Destillation liegt in der Regel (bei höheren Temperaturen) ein grofser Teil des Fadens aufserhalb des Destillationsgefäfses, während bei der beschriebenen Methode der Faden durchweg nahe dieselbe Temperatur wie die zu bestimmende besitzt infolge der hinreichenden Höhe des Heizgefäfses. Dafs die erwähnte Korrektion unter Umständen nicht unerheblich ist, darf vielleicht durch ein Beispiel gezeigt werden. Das Anilin, welches in der weiter unten

[1] Auf den höchstens einige Millimeter hohen Flüssigkeitstropfen braucht bei der Beurteilung der Druckdifferenz keine Rücksicht genommen zu werden.

angeführten Beobachtung benutzt ist, ging im Destillationskolben bei 179,5° über. Dasselbe Thermometer ergab aus der Dampfspannung den Siedepunkt zu 181,7°. Die Differenz von 2,2° kommt allein auf Rechnung der gedachten Korrektion, die sich aus der Formel $0{,}000156 \, . \, a \, . \, (t - t_0)$ berechnen läfst, wenn a die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t die Siedetemperatur und t_0 die Temperatur des herausragenden Fadens bedeuten. 0,000156 ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas.

Beiden Methoden gemein ist die Bedingung der Reinheit und Unveränderlichkeit der Substanz und der Richtigkeit des Thermometers. Die Dampfspannungsmethode ist natürlich beschränkt auf Substanzen, die auch bei ihrer Siedetemperatur durch Quecksilber nicht zersetzt werden. Sie ist ferner beschränkt auf Temperaturen, bei welchen sich die eigene Spannung des Quecksilberdampfes noch nicht bemerklich macht. Für sehr hohe Temperaturen könnte man das Quecksilber durch leichtflüssige Legierungen, die freilich schwieriger zu behandeln sind, ersetzen. Übrigens wurde bis zu Temperaturen von 250°[1] und selbst 300° ein Einflufs der Dampfspannung des Quecksilbers nicht beobachtet, und es scheint also der über dem Quecksilber liegende Flüssigkeitstropfen dasselbe längere Zeit am Verdampfen zu hindern.

Das geringste Quantum Substanz, welches zur Bestimmung erforderlich ist, ergiebt sich aus der Bedingung, dafs der Dampf gesättigt sein mufs, dafs also, sobald er den gegebenen Raum einnimmt, noch eine Spur der Substanz in flüssiger Form vorhanden ist. Ist v das Volumen des Dampfraums in Kubikcentimetern, d die Dampfdichte der Substanz, l das spezifische Gewicht der Luft bei der Siedetemperatur (rund 0,0012), so ist die erforderliche Menge mindestens $v \, . \, d \, . \, l$. Bei den oben angeführten Dimensionen des Rohrs ist der Dampfraum mindestens 2 ccm. Für Wasser wären also beispielsweise 2 mg erforderlich. Da ein Überschufs nicht schadet, so empfiehlt es sich, stets etwas mehr als die eben erforderliche Menge zu nehmen, es kommen dann zufällige Verunreinigungen weniger in Betracht.

Bei der folgenden Zusammenstellung einiger Beobachtungen an Substanzen, die leicht rein zu erhalten waren, sei zuvor erwähnt, dafs das Quecksilber nur durch Papiertrichter filtriert, sonst weder besonders gereinigt noch getrocknet war.

Die Glasröhren waren nur durch trockenes Auswischen mit Baumwolle gereinigt. Die Temperaturen bis 110° sind mit einem korrigierten Thermometer bestimmt, die höheren mit einem unkorrigierten. Lerztere machen also keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, doch sind die Siedepunkte aus der Destillation und aus der Dampfspannung unter sich genau vergleichbar, da beide mit demselben Thermometer bestimmt sind. Die am Destillationspunkt angebrachte Korrektion wegen des herausragenden Fadens ist stets in Klammern beigesetzt. Von den Einzelbeobachtungen der Siedepunkte aus der Dampfspannung entsprechen die in der oberen Reihe angeführten steigender Temperatur, die der unteren Reihe sinkender Temperatur des Heizbades. Als Heizflüssigkeit wurden Wasser und Paraffin benutzt, nur für

[1] Der Siedepunkt einer kleinen Quantität Diphenyl wurde aus der Spannung zu 251° bestimmt, also in genügender Übereinstimmung mit dem zwischen 250 und 251° liegenden Angaben verschiedener Beobachter.

das Wasser selbst Kochsalzlösung, da im Paraffinbade wegen der hohen Verdampfungswärme des Wassers im Vergleich zur spezifischen Wärme des Paraffins die Ablesungen stärker schwankten.

Die Vergleichung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen dürfte die Zuverlässigkeit der Dampfspannungsmethode zur Genüge darthun.

I. Schwefelkohlenstoff, durch mehrmalige Destillation über Wachs und Quecksilber gereinigt. Destillationspunkt: **46,8°**.

Nach der Dampfspannung:

46,7° 47,1° 46,4° 47,1° 46,8° 46,9° } Mittel: **46,8°**.

II. Wasser.

Dampfspannung: 99,8° 100,2° 100,1° 100,0° } Mittel: **100,0°**.

III. Toluol, „chemisch rein". Destillationspunkt angegeben zu **110,0°**.

Dampfspannung: 110,3° 109,9° 110,6° 110,4° 110,2° } Mittel: **110,3°**.

IV. Amylalkohol, zweimal destilliert.

Destillationspunkt: **130,1°** (+ 0,7°).

Dampfspannung: 130,3° 130,2° 130,2° — 129,9° 130,3° 130,0° } Mittel: **130,2°**.

V. Anilin: zweimal destilliert.

Destillationspunkt: **181,7°** (+ 2,2°).

Dampfspannung: 181,7° 181,5° 181,8° 181,9° 181,6° 181.6° } Mittel: **181,7°**.

VI. Naphtalin, zweimal destilliert.

Destillationspunkt: **214,6°** (+ 3,6°).

Dampfspannung: 215,0° 215,5° 214,7° 214,9° 214,6° 214,9° } Mittel: **214,9°**.

Auch von anderen, so von Main[1] und von Hasselt[2] sind Apparate für diesen Zweck angegeben worden.

[1] *Ch. N.* 35. 59. — [2] *Z. A.* 18. 251.

Sublimation.

Sublimation zwischen Uhrgläsern.
„ im Porzellantiegel.
„ im Kolben.
„ in Röhren.
„ unter Durchleiten eines Gasstroms.
„ in Apparaten mit Wasserkühlung.
„ im Vakuum.

„Die Sublimation organischer Verbindungen ist eine Operation, die zur Reinigung derselben nicht selten in Anwendung gezogen werden mufs. In solchen Fällen hat man gewöhnlich gerade keinen Überflufs an Material, und der Verlustquellen sind schon bei der Reinigung organischer Körper durch Umkrystallisieren, Entfärben u. s. w. so viele, dafs es für die Möglichkeit eines genaueren Studiums solcher Körper von gröfster Wichtigkeit erscheint, diese Verluste auf ein Minimum zu reduzieren. Die zur Sublimation angewandten Apparate entsprechen aber gewöhnlich diesem Postulate durchaus nicht, und die vielen Übelstände derselben sind den Chemikern bekannt genug." So äufserte sich Gorup-Besanez[1] im Jahre 1855 bereits über Sublimationen im Laboratorium, und während die Technik die Frage längst gelöst hat, fehlt es in diesen immer noch an allgemein brauchbaren, fehlt es ganz sicher an bequemen, ein verlustloses Arbeiten gestattenden Sublimationsvorrichtungen. Von allen Methoden scheinen mir die für den luftverdünnten Raum berechneten die besten zu sein. Ihren vollen Wert haben diese aber erst in letzter Zeit durch die Sublimation beim Vakuum des Kathodenlichts erhalten, denn in diesem sind Alkaloide wie Chinin und Morphium unzersetzt sublimierbar, was beim weiteren Studium dieser komplizierten Naturprodukte und ihnen nahestehender Abbauprodukte von gröfstem Interesse werden kann.

Einfachste Formen der Sublimation.

Die einfachste Vorrichtung bilden zwei mit dem Rande aufeinandergelegte Uhrgläser. Von Kolbe rührt der Vorschlag her, diese Sublimation zwischen Uhrgläsern speziell in folgender Art auszuführen: Diese werden aufeinander abgeschliffen, ein passend geschnittenes Stück Filtrierpapier dazwischengelegt und dann durch die von ihm angegebene, aus zwei Messingstreifen bestehende Klammer zusammengehalten. Weiter empfiehlt Gorup-Besanez, sie auf einem Luftbade (Fig. 99) zu erhitzen, dessen Temperatur ein Thermometer anzeigt. Die Dämpfe der sublimierenden Substanz werden durch die Papierscheidewand gewissermafsen filtriert und verdichten sich auf der Innenwand des oberen möglichst stark gewölbten Uhrglases gewöhnlich in prachtvollen Krystallen. Um das Zuheifswerden des oberen Uhrglases zu verhindern, bedeckt man dasselbe zweckmäfsig mit einem gestrickten kleinen Kühlnetz und läfst auf selbiges mit der nötigen Vorsicht tropfenweise Äther fliefsen.

[1] *Ann.* 93. 265.

Die Papierscheidewand verhindert auch ein Zurückfallen des Sublimats in den unteren, den Sublimationsrückstand enthaltenden Raum.

Nach Schützenberger sublimiert man so, dafs man die trockene Substanz (höchstens 1 g) in einen breiten, 5—6 cm hohen Porzellantiegel bringt, welchen man mit einem runden Stück Filtrierpapier und dann mit seinem Deckel bedeckt. Der Tiegel wird auf dem Sandbade erhitzt. Auch Fischer[1] bediente sich mit Erfolg dieses Verfahrens.

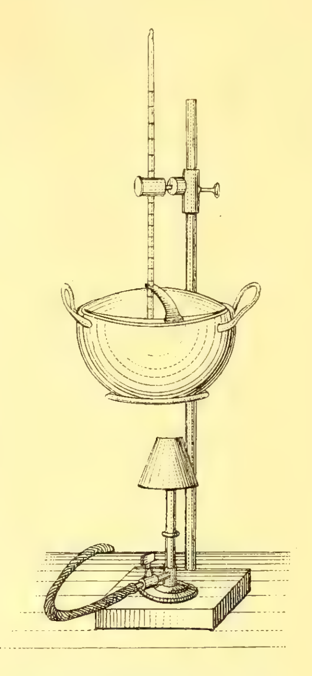


Fig. 99. Sublimation mit Verwendung eines Luftbades.

Auch breitet man wohl, wenn man nicht anders zum Ziele kommen kann, die Substanz auf dem Boden eines Erlenmeyerschen Kölbchens gleichmäfsig aus, verschliefst es lose und taucht es etwa 1 cm tief in ein mit Thermometer versehenes Schwefelsäurebad. Bemerkt man keine Zunahme des Sublimats mehr, so nimmt man das Kölbchen wieder aus dem Bade und sprengt, wenn nötig, z. B. wenn es sich um ein zur Analyse bestimmtes Präparat handelt, zur Trennung des Sublimats vom Rückstand den Boden ab.

Tollens[2] sublimierte je 1 g Trimethylenoxyd so, dafs er es in eine Einschlufsröhre gab und die Röhre mittels Asbest so in die eiserne Röhre eines Erhitzungsapparats packte, dafs der Inhalt (das Trimethylenoxyd) sich innerhalb, das leere Stück dagegen sich aufserhalb befand, worauf er auf 180—185° erhitzte.

Als Beispiel für die Sublimierbarkeit einzelner Salze mit organischer Base sei erwähnt, dafs nach Decker[3] sich das salzsaure Salz des *n*-Methyl-*α*-Pyridons bereits auf dem Wasserbade sublimieren läfst.

Sublimation unter Durchleiten eines Gasstroms.

Gröfsere Mengen sublimiert man aus einer Retorte. Schon Liebig[4] schlug vor, um das Sublimat der Gefahr einer weiteren Zersetzung durch zu hohe Temperatur zu entziehen, sowie zur Erleichterung der Sublimation überhaupt, einen indifferenten Gasstrom durch dieselbe zu leiten, und verbessert dies die Ausbeute in der That sehr bedeutend. So erhielt er, unter Anwendung eines Kohlensäurestroms, über 80% der theoretisch möglichen Menge an Pyrogallussäure aus der Gallussäure, indem er ein Gemenge von 1 T. Gallussäure mit 2 T. gröblich gepulvertem Bimsstein in die Retorte gab. Bis dahin war sie in weit schlechterer Ausbeute nach dem viel früher von Braconnot[5] angegebenen Verfahren durch trockene Destillation aus der Gallussäure dargestellt worden.

---

[1] *B.* 22. 357. — [2] *B.* 15. 1830. — [3] *J. pr. Ch.* 155. 29. — [4] *Ann.* 101. 49.
[5] *Ann.* 1. 26.

Baeyer[1] empfiehlt für schwer zu verflüchtigende Körper folgende Methode: Der Boden eines kleinen weiten Becherglases wird mit der Substanz bedeckt. Dann wird ein mit niedrigen Füfsen versehener Glasdreifufs eingesetzt, auf dem eine die Wände berührende Papierscheibe ruht. Am oberen Rande des Glases befindet sich eine gleiche, mit einem Trichter bedeckte Scheibe. Durch den Trichterhals wird eine Glasröhre durch die Filterscheiben hindurch bis fast zum Boden des Gefäfses geführt. Auf dem Sandbade wird hierauf das Becherglas stark und rasch erhitzt, und während des Erhitzens ein starker Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet. Nach beendigter Operation findet man das Sublimat zwischen der ersten und zweiten Papierscheibe und im Innern der Trichterwandung.

Apparate mit Wasserkühlung.

Sublimationsapparate mit Wasserkühlung sind von Brühl, Landolt und Hertkorn beschrieben worden.

Brühls[2] Apparat, der namentlich für leicht schmelzbare Sublimate geeignet ist, besteht aus einem Dreifufs, auf welchem eine flache Dose ruht. Diese hat in der Mitte einen zur Aufnahme eines Metalltiegels bestimmten Ausschnitt von der Gestalt eines abgestumpften Kegels, dessen Basis nach unten gerichtet ist, und an der Peripherie zwei gegenüberliegende angelötete Schlauchspitzen, vermittelst welcher kaltes Wasser durch das Kästchen geleitet wird. Dieses Kühlgefäfs bedeckt eine mit abgeschliffenem Rande versehene Glasschale. Der Tiegel hat zweckmäfsig eine längliche Form und sei aus gut leitendem Metall: Kupfer, Platin. Um die Berührung des Sublimats mit Metall zu vermeiden, wird die Dose mit einer in der Mitte passend gelochten Glasplatte bedeckt (im Originale nicht angegeben). Wählt man die Glasschale ziemlich hoch, so kondensiert sich nur wenig an derselben, und fast das ganze Sublimat setzt sich auf den gekühlten Boden. Der Apparat ist auch für fraktionierte Sublimationen brauchbar.

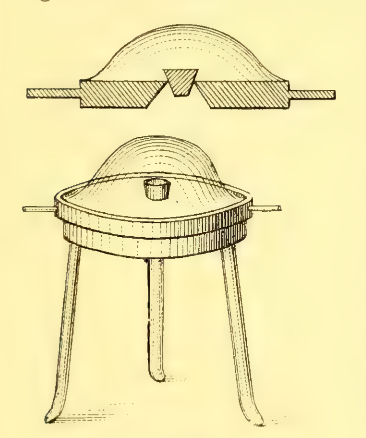


Fig. 100. Brühls Sublimationsapparat.

Landolts[3] Sublimationsvorrichtung besteht aus einer ca. 150 mm langen und 18 mm weiten, unten geschlossenen Röhre aus dünnem Platinblech, welche oben einen von zwei Glasröhren durchsetzten Stopfen trägt. Durch die längere, tief hineinragende wird kaltes Wasser ein- und durch die andere ausfliefsen gelassen. Beim Eintauchen des Apparats in einen weithalsigen Kolben, in welchem die zu sublimierende Substanz erhitzt wird, setzt sich diese an das Platinrohr an und kann nach dem Herausziehen mit Leichtigkeit von der Oberfläche abgelöst werden.

[1] *Ann.* 202. 164. — [2] *B.* 22. 248. — [3] *B.* 18. 57.

Bei der Sublimation schwer flüchtiger Körper, welche in einem Platin- oder Porzellantiegel erhitzt werden, ist es nötig, den herausragenden Teil der Röhre durch einen Schirm von Blech oder Asbestpappe vor den aufsteigenden Flammengasen zu schützen, da sich sonst beträchtliche Mengen Wasser an ihm kondensieren.

Ein Ersatz der Platinröhre durch ein gläsernes Reagenzrohr hat sich nicht bewährt.

Hertkorns[1] Apparat, der in gewisser Beziehung dem Landoltschen ähnelt, ist für gröſsere Mengen als dieser bestimmt, und vermeidet das kostspielige Platin. Er ist nach ihm auch sehr verwendbar zum Sublimieren gröſserer Jodmengen, wie man sie beim Aufarbeiten von Jodrückständen erhält.

In die Rinne *m m*, der flachen Schale *A* aus emailliertem Eisenblech ist ein Trichter *B* aus demselben Material aufgesetzt mit weiter Öffnung am cylinderförmigen Teile, welcher das Kühlgefäſs *C* trägt. Das letztere ist mittels eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens an dem konischen Teile des Trichters befestigt, und führen in dasselbe eine Wasserzu- (*a*) und Abfluſsröhre (*b*). In die zweite Bohrung des paraffinierten Stopfens ist die verschlieſsbare Abzugsröhre *c* eingeschoben.

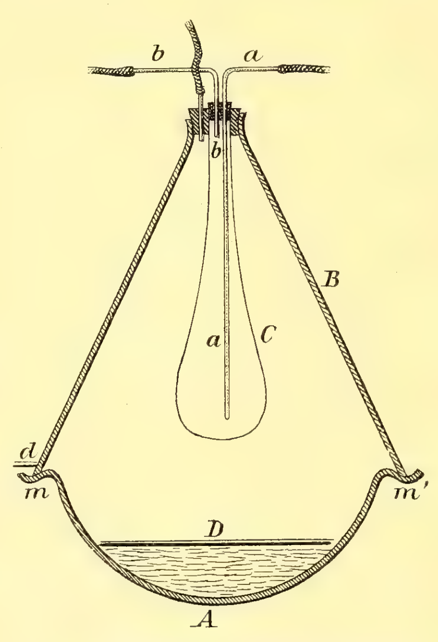


Fig. 101. Hertkorns Sublimationsapparat.

Behufs Dichtung von Trichter und Schale gieſst man in die Rinne Quecksilber, geschmolzenes Paraffin oder Gips, je nach der Art des zu sublimierenden Stoffs. Diese Rinne nimmt zugleich die flüssigen Anteile des letzteren auf, und tropfen dieselben durch die Röhre *d* ab. Es kann hierdurch mit der Sublimation eine partielle Destillation verbunden werden, was bei wasserhaltigen Substanzen oder bei Substanzgemischen von Vorteil sein kann.

Damit das Sublimat bei einer Erschütterung des Trichters nicht wieder in die Schale zurückfallen kann, ist die zu sublimierende Substanz mit der am Rande ausgezackten Porzellanplatte *D* bedeckt.

Sublimation im luftverdünnten Raume.

Die Sublimation im luftverdünnten Raume ist wohl zuerst von Sommaruga[2] versucht worden. Nach vergeblichem Bemühen Indigo auf eine der damals üblichen bekannten Arten ohne jede Zersetzung auf diesem Wege zu

[1] *Ch.-Z.* 1892. 795. — [2] *A.* 195. 305.

reinigen, brachte er ihn in Ballons von 70—80 ccm Inhalt und evakuierte diese bis auf 30—40 mm Druck. Nunmehr konnte er, bei direkter Erwärmung des Ballons mit der Gasflamme im Verlauf einer Stunde jede gewünschte Quantität seines Sublimats sammeln.

Volhard[1] brachte rohe Brenzschleimsäure zwischen Asbestpfropfen in ein Glasrohr, welches in einem Luftbade erhitzt wurde. Das eine Ende des Rohrs stand mit einer Vorlage und der Wasserluftpumpe in Verbindung, während das andere ein mit Quetschhahn versehenes Röhrchen trug, durch welches trockene Luft eintrat. Unter 50—60 mm Druck sublimierte die Säure leicht bei 130—140° in langen weifsen Nadeln.

Ebenso gelang es Bourgeois[2], Harnstoff aus einem auf 120—130° erhitzten Quecksilberbade (welches letztere seiner Giftigkeit halber wenig empfehlenswert erscheint) in der Luftleere mit Leichtigkeit zu sublimieren; Schwefelharnstoff geht aber bei dieser Behandlung in Ammoniumsulfocyanat über.

Sublimation beim Vakuum des Kathodenlichts.

Krafft[3] benutzt für dieses von ihm ausgebildete Verfahren den gleichen Apparat, den wir für seine Destillation bei diesem Vakuum bereits kennen. Während aber bei Destillationen die Thermometerkugel stets frei bleibt, bedeckt sie sich hier leicht mit dem Sublimat, was das Erkennen der Sublimationstemperatur schwieriger macht, doch gelingt auch dieses bei einiger Übung. Im allgemeinen verzichtet man ja überhaupt auf die Bestimmung dieser Temperatur, so dafs das überhaupt nicht sehr in Frage kommt. Aber man thut gut daran, zwischen dem Siedeapparat nebst Vorlage und der Quecksilberluftpumpe ein Absorptionsgefäfs einzuschalten. Ist nämlich eine Substanz nicht ganz rein und trocken, so ist es sonst immer schwierig und oft unmöglich, das grofse Vakuum des Kathodenlichts zu erreichen.

Anthracen, dessen Siedepunkt bei 760 mm Druck 351° ist, sublimiert bei 103—104°. Alizarin sublimiert bei 153°. Chrysen, vom Sdp. 448° bei 760 mm, bei 169°.

Camphersäure verflüchtigt sich ohne jede Wasserabspaltung bei 163 bis 164° und zeigt nach wie vor den richtigen Schmelzpunkt.

Coffeïn sublimierte rasch und scharf bei 116° (Temperatur des Bades mit Woodscher Legierung 170—200°) das minder flüchtige Theobromin verdampfte dagegen erst bei 156° rapide. Antipyrin lässt sich im Vakuum des Kathodenlichts bequem destillieren, denn es siedet hier bei 141—142°. Das gewiss kompliziert zusammengesetzte Codeïn kocht bei 179°.

Namentlich langsame Sublimation, die oft schon bei tiefer Temperatur beginnt, wird in Fällen, wo normale rapide Verdampfung wegen Zersetzlichkeit der reinen oder unreinen Substanz nicht mehr eintreten kann, häufig von Wert sein. So sublimiert käufliches Chinin äufserst leicht schon bei einer Badtemperatur von 170—180°. Erhitzt man die Woodsche Legierung aber rasch höher, dann schmilzt das Chinin und kommt bei ca. 210° ins Sieden, worauf alsbald Zersetzungserscheinungen und Verschlechterung des Drucks eintreten. Morphium sublimierte flott zwischen 191—193° (Tem-

---

[1] *A.* 261. 380. — [2] *B. Par.* 3. 7. 46. — [3] *B.* 29. 2240.

peratur des Bades 275—280°), jedoch war die feste, harte Sublimationskruste etwas gelblich gefärbt.

Indigo sublimiert nur, wenn er ganz rein war, beim Vakuum des Kathodenlichts zwischen 156—158°.

Vielleicht übernehmen die Laboratorien, welche feinere Präparate für den Verkauf herstellen, auch Versuche über die Sublimierbarkeit von ihnen zugeschickten Substanzen beim Vakuum des Kathodenlichts. Denn für einen einzelnen Fall, dessen Erfolg nicht vorauszusehen, in welchem dieses aber die beste Reinigungsmethode wäre, sich die für diese Art der Sublimation nötigen Einrichtungen anschaffen und auf sie einüben zu sollen, würde bei der Möglichkeit der Nichtbrauchbarkeit der Methode für den beabsichtigten Zweck doch einen großen Verlust an Zeit und Mühe bedeuten. Dagegen kann sie im Fall ihrer Brauchbarkeit vielleicht monatelange Arbeit ersparen oder die Fortführung bisher gescheiterter Arbeiten ermöglichen.

Im vorangehenden Abschnitt genannte Substanzen:

Verhinderung des Siedeverzugs und Überschäumens von Flüssigkeiten.

Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, in Glas- oder Porzellangefäßen während des Siedens theils andauernd, theils von Zeit zu Zeit zu „stoßen", plötzlich stark aufzuspritzen. Ursache ist ein Siedeverzug, indem statt gleichmäßiger Dampfbildung bei gleichbleibender Wärmezufuhr, infolge der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Materials, nur von Zeit zu Zeit eine mit Stoßen und Detonationen verbundene Ablösung größerer Dampfblasen erfolgt.

Eine schwache Gasentwickelung in ihnen pflegt, wie wir das von der Destillation im luftverdünnten Raume her bereits wissen, dieses zu beseitigen. Müller[1] empfiehlt deshalb, in die zu destillierende Flüssigkeit etwas Natriumamalgam oder auch Natriumzinn zu bringen. Methylalkohol z. B., der zu den wegen ihres starken Stoßens am schwierigsten zu destillierenden Flüssigkeiten gehört, geht ohne jede Unbequemlichkeit über, wenn man zu 400 ccm von ihm 0,6 g Natriumzinn setzt.

---

[1] *Z. A.* 9. 248.

In genügend starke alkalische Flüssigkeiten giebt Verfasser Zinkstaub. Sie sieden dann tadellos, indem wohl auch hier die spurenweise Wasserstoffentwickelung den günstigen Einflufs ausübt.

Doch wird man im grofsen Ganzen selten in der Lage sein, chemisch wirkende Stoffe anwenden zu können. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANNS Siedemethode erfuhren wir bereits von einem besonders für diesen Zweck präparierten Kolben, sowie vom Zusatz von Granaten und Platintetraëdern. Und es sei hier darauf hingewiesen, dafs RAOULT, der Entdecker der Gefriermethode, der sich schon vor BECKMANN damit beschäftigte, auch die Siedemethode praktisch brauchbar zu machen, nur deshalb nicht zum Ziele kam, weil er den Siedeverzug während des Prozesses nicht ganz auszuschliefsen wufste, und daher keine zuverlässigen Thermometerablesungen erzielen konnte. Man sieht, von welcher Bedeutung solche scheinbar ganz nebensächlichen Erscheinungen sein können, während wir die Beseitigung der von ihnen veranlafsten Störungen, nachdem ein Autor sie bekannt gemacht hat, für etwas ganz Einfaches, kaum besonders Erwähnenswertes zu halten geneigt sind.

FARADAY[1] empfiehlt schon in die Siedeflüssigkeit zur Siedeverzugsverhinderung Platin-, Silber- oder Kupferdraht zu geben. Nach KELBE[2] ist ein Stückchen mit Platindraht beschwerter Bimsstein ein fast unfehlbares Mittel dagegen. Von ganz vorzüglicher Wirkung habe ich stets Stückchen unglasierten, gebrannten Thons, wie sie beim Zerschlagen der unglasierten Porzellanteller abfallen, gefunden. Man nehme nur wenige ganz kleine Stückchen. Sie wirken in Lösungen aller Art. Andere empfehlen Talk, Asbest[3], Glasperlen, Kapillarröhrchen. Auch bewähren sich lange Holzstäbchen, die bis in den Hals des Kolbens ragen, so dafs sie in ihm stehen, indem sie das Stofsen und Schäumen gleichzeitig verhindern, weil sie das Bilden grofser Blasen am Boden und an der Oberfläche unmöglich machen.

Das heftige Stofsen beim Kochen von Flüssigkeiten selbst mit hohem Gehalt an Ätznatron, die doch stets besonders stark zum Schäumen neigen, am Rückflufskühler soll sich auch durch Einbetten des Kolbens in Eisenfeile[4] vermeiden lassen. Hier müfste dann deren bessere Leitungsfähigkeit für Wärme die gleichmäfsige Verteilung dieser auf die zu erhitzende Kolbenfläche in genügender Weise bewirken.

Am vollkommensten hat also jedenfalls BECKMANN[5] dadurch den ungünstigen Einflufs des schlechtleitenden Kolbenmaterials beseitigt, dafs er in die Kolbenwand die Wärme besser zuleitende Stellen anbringt, von denen aus durch Bildung kleinerer Dampfblasen das Sieden eingeleitet und unterhalten wird. Wir kennen sie von Seite 166 her.

Wenn man in Kolben oder Retorten an einer oder mehreren Stellen Warzen von besser leitendem sogenanntem Schmelzglas einschmilzt, ist das schon von vorzüglicher Wirkung[6]. Der Zweck wird aber noch vollkommener

---

[1] *Chemische Manipulationen.* Deutsche Ausgabe. Weimar 1828, 248.
[2] *B.* 13. 1401. — [3] *A. Pth.* 7. 57. — [4] *A.* 270. 32. — [5] *D. R-P.* 53217.
[6] *B.* 27. 964.

erreicht, wenn man z. B. durch die Heizfläche mit Hilfe von Schmelzglas entsprechend dicke Stücke Metalldraht, z. B. von Platin, platiniertem Eisen, hindurchführt. In so hergerichteten Gefäfsen kann Schwefelsäure ohne Gefahr destilliert, sowie die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ohne jedes Stofsen ausgeführt werden. Auch Destillationen im Vakuum bieten nicht die sonstigen Unannehmlichkeiten und Gefahren.

Scheiden Lösungen während des Siedens feste Substanzen aus, welche durch ihr Ablagern am Boden das Stofsen veranlassen, so wird, wenn man nicht im Besitze derartiger Kolben ist, ein kräftiger, die Ablagerung verhindernder Gasstrom, der während des Kochens durchgeleitet wird, gute Dienste thun.

In ganz anderer Weise, nämlich durch Einwirkung auf die Oberfläche, verhindert Kunz[1] das Stofsen und Überschäumen wässeriger Flüssigkeiten bei Destillationen und zwar mit Hilfe von ein wenig Paraffin, welches so zur Verwendung kommt, dafs ein der Flüssigkeit aufschwimmender, peripherischer und der Kolbenwandung anliegender Paraffingürtel von 1—2 cm Breite entsteht, in dessen Centrum dann die Flüssigkeit ruhig und ohne jedes Schäumen siedet.

Zufolge eines Patentes[2] soll das Übersteigen schäumender Zuckersäfte beim Einkochen statt durch einfachen Fettzusatz noch besser durch ein Gemisch von Pflanzenfetten mit Schwefelsäure, wie es beim Durchrühren dieser Substanzen erhalten wird, vermieden werden.

Weit weniger bekannt, als es verdient, ist auch, dafs der Schaum auf kalten Flüssigkeiten, sei es, dafs er von einer Kohlensäureentwickelung, sei es, dafs er vom Schütteln stark alkalischer Flüssigkeit herrührt, beim Hinaufgiefsen von ein wenig Äther sofort zusammenfällt.

Trocknen fester Körper sowie Vakuumkonzentration und Entwässern von Flüssigkeiten nebst Trocknung von Gasen und Trennung von Gasgemischen.

Trocknen fester Körper bei höherer konstanter Temperatur.
Exsiccatoren.
Vakuumexsiccatoren.
Eindampfen im Vakuum.
Verhalten der zu trocknenden Substanzen.
Die Entwässerungsmittel.
Entfernen des Wasserdampfes sowie einzelner Gase aus Gasgemischen.

Feste Körper trocknet man durch Erwärmen auf höhere Temperatur. Wenn angänglich, bringt man sie, speziell für Analysenzwecke, in eine Röhre,

---

[1] *Ar.* 1887. 632. — [2] D. R.-P. 300.

vor welcher man ein Chlorcalciumrohr anbringt, und erhitzt sie unter Überleiten getrockneter Luft in einem Luftbade, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Um die für gewöhnlich nur aus einem einwandigen Eisen- oder Kupferkasten bestehenden Luftbäder auf einer ungefähr konstanten Temperatur zu erhalten, bedarf es eines Gasdruckregulators, und es erfordert ziemliche Zeit, und infolgedessen öftere Beaufsichtigung des Apparats, bis man überhaupt die gewünschte Temperatur erreicht hat. Handelt es sich um Trocknung geringer Mengen, so wird man deshalb den Victor Meyerschen Trockenapparat vorziehen, bei dem die Beaufsichtigung fortfällt. Aus Kupfer gefertigt, ist er doppelwandig, und hat eine Vorrichtung zum Durchströmen von Luft durch den Arbeitsraum. Für die Konstanz der Temperatur in diesem sorgt die Füllung des als Bad dienenden Zwischenraums der Doppelwand mit einer bei der gewünschten Temperatur siedenden und im Sieden zu erhaltenden Flüssigkeit, als welche etwa dienen:

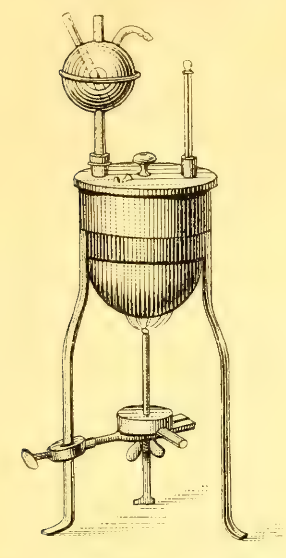


Fig. 102. Meyers Trockenapparat.

für 60°	Chloroform	für 136°	Xylol
„ 70°	Methyläthylalkohol 3 : 7	„ 150°	Anisöl
„ 75°	Äthylalkohol	„ 161°	Cumol
„ 80°	Äthylpropylalkohol 7 : 4	„ 180°	Anilin
„ 90°	Äthylpropylalkohol 1 : 8	„ 200°	Naphtalin
„ 97—100°	Wasser	„ 300°	Diphenylamin
„ 107°	Toluol		

Die Temperaturen, welche man in diesem Luftbade mit ihnen erreicht, sind infolge der Luftströmung, die das Trocknen sehr befördert, etwas niedriger als ihr eigentlicher Siedepunkt, wie wir aus der Tabelle sehen. Keine der Flüssigkeiten greift Metall an, und so ist hier der Soxhletkühler ganz besonders am Platze, weil er den Apparat unzerbrechlich macht.

Exsiccatoren.

Vertragen Verbindungen das Trocknen bei höherer Temperatur nicht und sollen deshalb bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, so bringt man sie in Exsiccatoren. In diesen bewahrt man auch die in der Wärme getrockneten Substanzen, um das Anziehen von Feuchtigkeit unmöglich zu machen, auf.

Da weit mehr Körper sich durch Belichtung zersetzen, als im allgemeinen angenommen wird, wird es gut sein, auch einen Exsiccator mit dunkler Glasglocke zu Hand zu haben.[1]

[1] *B.* 21. 2529.

Unter die Glocke eines solchen bringt man als wasseranziehende Mittel etwa konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorcalcium, Kalk, Baryumoxyd, Ätzkalistücke, Ätznatronstücke, Natronkalk. Verlieren Verbindungen in ihm Kohlensäure, so trocknet man sie in einer Kohlensäure-, verlieren sie Ammoniak, in einer Ammoniakgasatmosphäre, zu welch letzterem Zwecke man einige schwach feuchte Salmiakkrystalle auf das feste Ätzkali wirft.

Müller-Erzbach[1] hat gefunden, dafs Phosphorsäureanhydrid, konzentrierte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Ätznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt differieren ebenfalls nur wenig darin. Natronhydrat kann aber durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert werden, und der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem Anhydrid der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Calciumchlorid beträgt nur einen Bruchteil eines Millimeter Quecksilber. Schwefelsäure wirkt jedoch viel schneller als Chlorcalcium.[2]

Nach den gewifs ganz zuverlässigen Angaben Morleys[3] läfst Schwefelsäure, wenn der Gasstrom im richtigen Verhältnifs zur Trockenröhre steht, nicht mehr als 1 mg Feuchtigkeit in 400 Liter Gas durch, und Phosphorpentoxyd trocknet noch so viel besser, dafs die Menge des unabsorbiert gebliebenen Wasserdampfes vielleicht nur den hundertsten Teil hiervon beträgt.

Hempel[4] machte dann auf den prinzipiellen Fehler der gebräuchlichen, nicht evakuierten Exsiccatoren aufmerksam, der darin besteht, dafs die Trockenmittel sich auf dem Boden der Gefäfse befinden. Da nun feuchte Luft leichter als trockene ist, so findet nur ein geringer Austausch der Gasschichten im Exsiccator statt. Als er im Hinblick auf diese Anschauung das Trockenmittel über dem Auszutrocknenden anbrachte, verdunstete ein Quantum Wasser in 3 Tagen, während ein zweites ebenso grofses bei der alten Anordnung 9 Tage dazu brauchte.

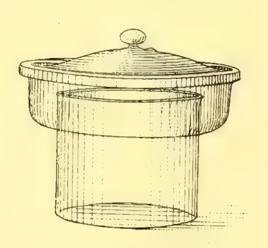


Fig. 103. Exsiccator mit hochliegendem Schwefelsäuregefäfs.

Aber die Gestaltung, die er seinen Exsiccatoren gab, war nicht gerade handlich. Doch hat neuerdings Reinhardt hierfür die nun in Figur 103 angedeutete Form angegeben, die Müncke-Berlin liefert, welche nicht unhandlicher als die der sonst gebräuchlichen Exsiccatoren ist. Bei ihr kann der ganze Innenraum, wie üblich, ausgenutzt werden, und das Herabfallen des luftdicht aufgeschliffenen Deckels während des Transports wird noch besonders durch den nach oben gebogenen Rand verhindert.

Will man im Exsiccator Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform oder Benzol verdunsten lassen, so beschickt man ihn statt mit Schwefelsäure u. s. w. mit Stücken niedrig schmelzenden Paraffins (am besten mit einer zu Brei erstarrten Lösung von Paraffin in Paraffinöl.)[5] Das Verdunsten geht, wie Liebermann,[6] von dem die Beobachtung herrührt, angiebt, sehr rasch von statten. Das Paraffin zerfliefst, ohne dafs seine Absorptionsfähigkeit damit

[1] *B.* 14. 1096. — [2] *Ar.* 1884. 107. — [3] *Z. P.* 20. 91. — [4] *B.* 23. 3566.
[5] *B.* 28. 2236. — [6] *B.* 12. 1294.

aufhört. Am schnellsten wird Schwefelkohlenstoff, am langsamsten Benzol absorbiert. Die angewandten Lösungsmittel können durch Destillation der entstandenen Paraffinlösung ganz rein wiedergewonnen werden.

Vakuumexsiccatoren.

Alles Trocknen wird durch Anwendung von Exsiccatoren beschleunigt, welche einen Tubulus haben, mit Hilfe dessen man die Glocken, nachdem sie hergerichtet sind, evakuieren kann. Eine geeignete Fettmischung zum Abdichten der aufeinander abgeschliffenen Glasflächen erhält man z. B. durch Zusammenschmelzen von 3 Teilen Ochsenklauenfett mit 1 Teil weifsem Wachs (siehe auch Seite 50).

Die Methode des Evakuierens von Exsiccatoren zum Beschleunigen des Trocknens hat zuerst Lestie[1] angewendet.

Pflüger[2] teilt mit, dafs gute Wasserstrahlpumpen bei einer Temperatur von 16—20° einen Raum bis auf 11 mm Quecksilberdruck entleeren. Läfst man alsdann in das Vakuum ausgekochte konzentrierte Schwefelsäure treten, so sinkt der Druck in ihm sehr rasch unter 1 mm herab, womit bewiesen ist, dafs ein Strahl mit Luft gesättigten Wassers alle Luft, abgesehen von minimalen Spuren, aus einem Raume aussaugt.

Man kann auch geringe Mengen von Lösungen, statt sie abzudampfen, unter dem Exsiccator verdunsten lassen, was ebenfalls durch Evakuieren desselben beschleunigt wird.

Eindampfen im Vakuum.

Es sind auch Exsiccatoren konstruiert, in denen man geradezu die in einer Schale befindliche Flüssigkeit zum Sieden bringen und so im luft-

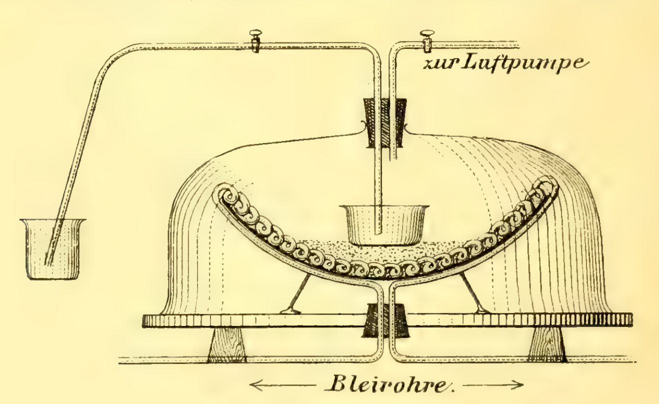


Fig. 104. Apparat zum Eindampfen im Vakuum.

verdünnten Raume eindunsten kann. Solche haben Anschütz,[3] sowie andere und neuerdings Brühl[4] beschrieben.

[1] *Faraday, Chemische Manipulationen.* Weimar 1828. 317.
[2] *P. Ar.* 38. 311. — [3] *Ann.* 228. 305. — [4] *B.* 24. 2458.

Verfasser bedient sich des folgendermafsen eingerichteten und leicht herstellbaren heizbaren Apparats: Die sehr starke Glassplatte desselben, auf welche eine geräumige Glocke aufgeschliffen ist, ist in der Mitte durchlocht. In diese Öffnung kommt ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen, über welchen auf einem kleinen Dreifufs eine Porzellanschale gestellt wird. Ein passend starkes Bleirohr wird durch eine Durchbohrung des Stopfens geführt, die Porzellanschale von innen mit ihm vollständig ausgelegt — die einzelnen

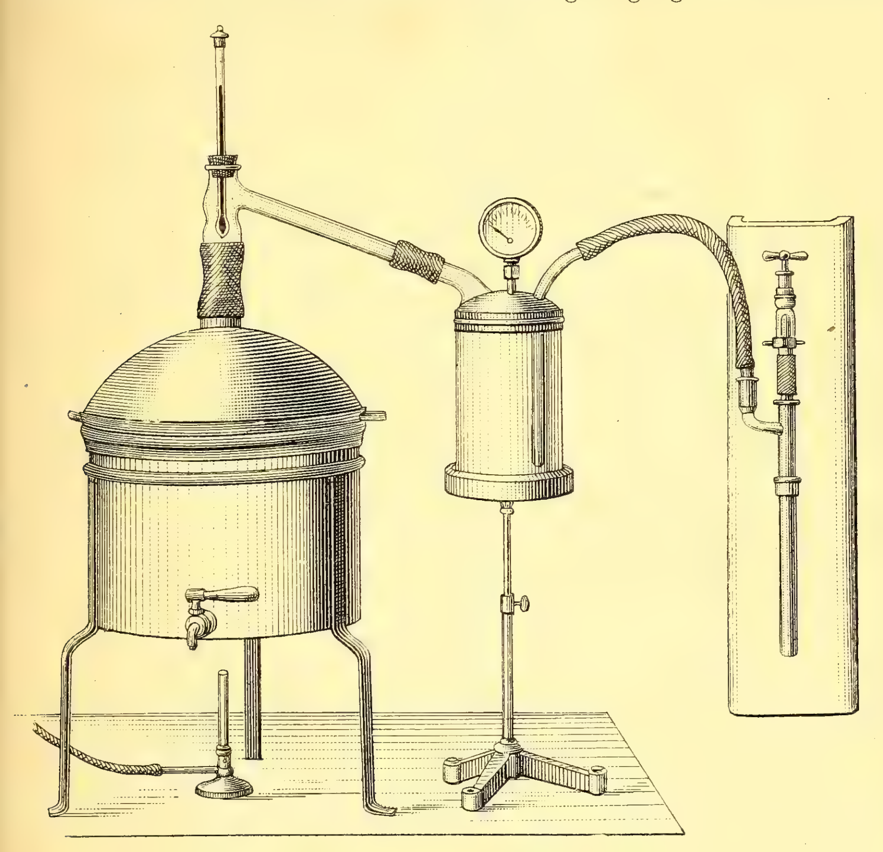


Fig. 105. Vakuumeindampfapparat nach ALTMANN.

Windungen fixiert man gegeneinander mit Draht — und das Bleirohr alsdann durch die zweite Durchbohrung des Stopfens wieder hinausgeleitet. In die Porzellanschale schüttet man zur besseren Übertragung der Wärme Kupferpulver, wie es etwa durch Reduktion von Kupferoxyd erhalten wird, und das Erwärmen erfolgt durch Durchleiten heifsen Wassers oder Wasserdampfs durch das Bleirohr. Unter dem Dreifufs kann man kleine Schalen mit Schwefelsäure plazieren. Die Unterlage zweier Hölzer ermöglicht die wegen der Bleirohrleitungen notwendige Hohlstellung des Ganzen.

Die Luft wird durch eine in dem Tubus der Glocke befindliche Röhre abgesogen. Ein zweites mit einem Hahn versehenes Glasrohr taucht in ein

nebenstehendes Becherglas. Öffnet man den Hahn, so saugt die Luftleere die Flüssigkeit an, und kann auf die Art die im Vakuum stehende Schale gefüllt erhalten werden, ohne den Gang des Apparats zu unterbrechen. Letztere Vorrichtung rührt von WALTER[1] her, der ebenfalls Apparate angegeben hat, um Flüssigkeiten in Schalen im luftverdünnten Raum zu verdampfen, die aber komplizierter sind. Sollte, was manches Mal vorkommt, in der Schale starkes Spritzen eintreten, so mufs man, wie bei der Vakuumdestillation, einen langsamen Luftstrom durch die Flüssigkeiten treten lassen, welcher diesen Übelstand auch hier beseitigt.

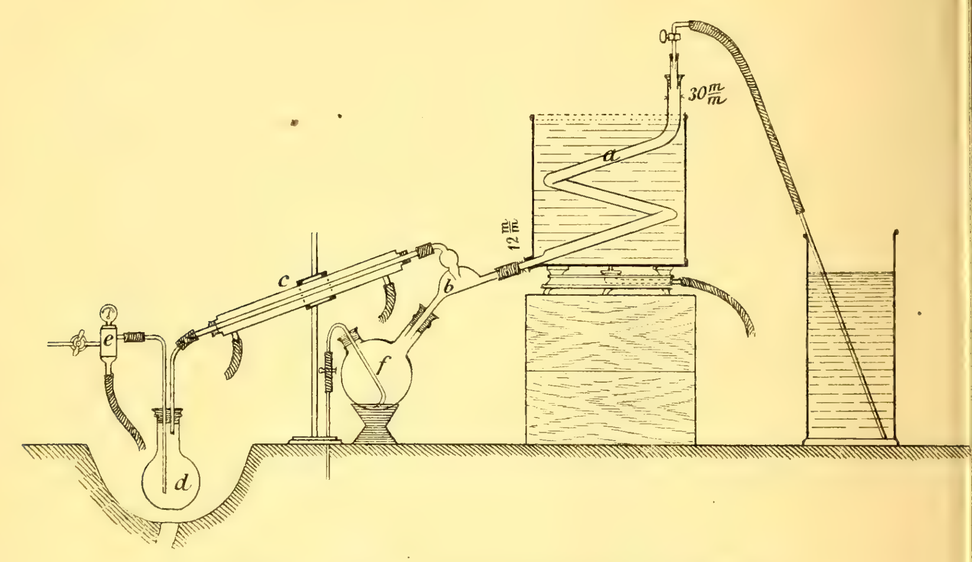


Fig. 106. SCHULZE und TOLLENS Vacuumkonzentration.

Handelt es sich um das Eindampfen gröfserer Mengen, so wird man zu den Apparaten übergehen müssen, welche den in der Fabrikpraxis üblichen entsprechen, die man, mit allem Zubehör versehen, fertig kauft.

Wir bilden auf der vorstehenden Seite einen solchen Apparat ab. Das Eindampfen findet auch hier in einem Bade statt, und das am Apparat befindliche Thermometer gestattet die Einstellung des Ganzen auf die wünschenswert niedrige Temperatur. Bei der abgebildeten Form, wie sie z. B. ALTMANN-Berlin liefert, findet die Konzentration der Flüssigkeit in einer Porzellanschale statt, und der Dom besteht aus Glas, so dafs jede Verunreinigung des Einzudampfenden durch Metall ausgeschlossen ist.

Bei dieser Art des Eindampfens im Vakuum mufs das Abzudampfende lange Zeit erwärmt werden. Im allgemeinen vertragen das die gelösten Substanzen ohne Schaden, jedoch kommen auch Ausnahmen vor, bei denen dieses nicht angebracht ist.

Für solche Fälle haben SCHULZE und TOLLENS[2] einen besonderen Apparat

---

[1] *J. pr. Ch.* 140. 425. — [2] *Ann.* 271. 46.

konstruiert, welcher nun speziell Flüssigkeiten, die leicht zersetzlich sind, oder Lösungen, die in der Hitze leicht zersetzliche Substanzen, z. B. Zucker enthalten, in möglichst schneller Weise unter Erniedrigung ihres Siedepunkts einzudampfen gestattet.

Die Einrichtung ihres Apparats ist folgende: Die einzudampfende Flüssigkeit wird aus einem seitwärts stehenden Gefäfs mittels eines heberartigen, mit Glashahn versehenen Glasrohrs in das im Wasserbade erhitzte Kupferschlangenrohr *a* gesogen. Die Schnelligkeit des Stroms ist durch den Glashahn regulierbar und läfst sich durch den gläsernen Aufsatz auf der Mündung der Kupferschlange beobachten. In dem Kupferrohr wird durch eine Wasserluftpumpe *e* ein Vakuum unterhalten. Beim Durchfliefsen durch das Kupferrohr verdampft der gröfste Teil des Wassers, das von der Luftpumpe *b c d e* entfernt wird, und die konzentriert durch das Glasrohr *b* in die luftdicht verschlossene Vorlage *f* fliefsende Flüssigkeit war nur sehr kurze Zeit der Hitze des siedenden Wasserbads ausgesetzt. Die Vorlage *f* kann nach Bedarf, nach dem Einlassen von Luft, mittels eines Hebers entleert werden. Die mit dem Kühler *c* und der Pumpe *e* luftdicht verbundene Flasche *d* wird beständig evakuiert und zugleich gekühlt. Der Apparat vermag 4—5 l dünne Flüssigkeit in einer Stunde auf 1 l zu konzentrieren. Am besten geschieht das Eindampfen nicht ganz zum Sirup, um das Durchfliefsen der Lösungen nicht zu sehr zu verlangsamen.

Von besonderem Interesse scheint mir der Apparat für physiologisch-chemische Laboratorien. Trifft man die Abänderung so, dafs man die Kupferschlange, die wohl dann weit länger sein mufs, in siedendem Ätherdampf erhitzt, so wird man vielleicht Eiweifslösung auf diesem Wege konzentrieren können, deren Konzentration sonst kaum anders als im ungeheizten evakuierten Exsiccator möglich ist, und hier sehr viel Geduld erfordert.

Verhalten der zu trocknenden Substanzen.

Manche Substanzen bereiten beim Trocknen ganz besondere Schwierigkeiten. So teilt Schmiedeberg[1] mit, dafs beim Trocknen der sauren chondroitinschwefelsauren Verbindungen und des Chondroitins selbst bei 100° im Vakuum oder bei Normaldruck leicht eine Zersetzung derselben eintritt. Bei einfachem Stehen über Schwefelsäure wird auch nach Jahr und Tag kein konstantes Gewicht erreicht. Nur das Trocknen im Vakuum neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur führte meistens schliefslich zum Ziele, doch dauerte es bei einzelnen Präparaten mehrere Monate, bevor die Gewichtsabnahme aufhörte.

In diese Kategorie gehört auch das Trocknen von Fleisch in feingehacktem Zustande. Argutinsky[2] fand, dafs es im Exsiccator so langsam vor sich geht, dafs der Fleischbrei schon vorher zu faulen anfängt. Da höhere Temperatur das Fleisch beeinflufst, war diese ausgeschlossen. Nach vielen Versuchen kam er zu folgendem Verfahren, das nach ihm bei Vermeidung höherer Temperatur ein schnelles und gleichmäfsiges Trocknen ermöglicht, und welches ebenso für Fleisch (Muskeln), wie für verschiedene andere Gewebe,

[1] *A. Pth.* 28. 364. — [2] *P. Ar.* 55. 347.

sowie in manchen sonstigen Fällen Anwendung finden kann, und viel schneller zum Ziele führt als das Trocknen bei hoher Temperatur. Das Verfahren besteht in der Hauptsache in folgendem:

Aus einem Drahtnetzgewebe von Nickel werden etwa 4 runde Scheiben von 15—16 cm Durchmesser geschnitten und der Rand einer jeden Scheibe wird rundherum mit den Fingern nach einer Seite gebogen, so dafs die Scheibe zu einem Teller wird. Aufserdem werden von demselben Drahtgewebe 2 cm breite und 40—50 cm lange Streifen geschnitten und jeder einzelne Streifen zu einem geschlossenen Ring von etwa 10—12 cm Durchmesser gebogen.

Auf jeder Drahtnetzscheibe werden, nach vorherigem vorsichtigem Erhitzen derselben zu ihrer Reinigung, etwa 30—35 g Fleischbrei möglichst flach mittels zweier Messer ausgebreitet. Nachdem etwa 4 solcher Drahtnetzscheiben auf beschriebenem Wege mit Fleischbrei beschickt sind, werden sie tellersatzartig aufeinander gebaut, indem man auf jede Scheibe einen Streifenring legt, der der nächst oberen Scheibe als Unterlage dient. Dieses so hergestellte Drahtnetzgestell wird auf eine mit Drahtnetz bedeckte Krystallisierschale gestellt, die eine etwa 2 cm hohe Schicht reiner Schwefelsäure enthält. Das Ganze, Schale und Gestell, kommt unter eine Glocke von 18—20 cm Durchmesser und 30—35 cm Höhe, die auf eine Glasplatte aufgeschliffen und mit einem Tubulus versehen ihre Evakuierung gestattet. Nach 24 Stunden ist das Fleisch bereits völlig trocken und im Exsiccator unbegrenzte Zeit haltbar. Wieder an die Luft gebracht erweist es sich als aufserordentlich hygroskopisch.

Entwässern von Flüssigkeiten.

Man entwässert Flüssigkeiten, indem man in dieselben giebt:

Baryumoxyd, Calciumbromid, Calciumchlorid, Calciumjodid, Calciumnitrat, Calciumoxyd, Calciumsulfat, Kaliumbisulfat, Kaliumferrocyanid, Kaliumhydroxyd, Kaliumkarbonat, Kupfersulfat, Natrium, Natriumhydroxyd, Natriumsulfat, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure, Siliciumchlorid, Zinkchlorid.

Sieden Flüssigkeiten hoch, so kann man nach Brühl[1] das Wasser durch Durchleiten von Kohlensäure durch die erwärmte Flüssigkeit entfernen. Die vorgenannten Salze, welche mit Krystallwasser anschiefsen, kommen hier selbstverständlich im entwässerten Zustande zur Verwendung. Chlorcalcium verliert von seinen 6 Mol. Wasser bei 200° 4 Mol. Bei stärkerem Erhitzen gehen auch die restierenden 2 Mol. Wasser fort, und das wasserfreie Chlorcalcium hinterbleibt als poröse Masse, die ihrerseits erst bei 806° schmilzt.[2]

Kaliumbisulfat schmilzt bei 197° und verliert hierbei sein Wasser.

Kaliumferrocyanid verliert schon bei 100° seinen gesamten Wassergehalt.

Kaliumkarbonat hält bei 100° noch 5% Wasser zurück, mufs also zum Entwässern weit stärker erhitzt werden. Der Schmelzpunkt des Kaliumkarbonats liegt erst bei 878°.[2]

Kupfersulfat wird erst bei 200° wasserfrei, worauf die wasserfreie Verbindung als weifses Salz erscheint.

---

[1] *B.* 24. 3391. — [2] *B.* 27. 3140.

Natriumsulfat verliert schon beim Liegen an der Luft sein gesamtes Krystallwasser. Erhitzen führt also bei ihm schnell zur Entwässerung. Das wasserfreie Salz schmilzt erst bei 863°.[1]

Zinkchlorid ist in wasserfreiem Zustande eine leicht schmelzbare Masse.

Spezielles über die Entwässerungsmittel.

Man wendet für die betreffenden Flüssigkeiten natürlich nur solche Mittel an, die auf dieselben chemisch nicht einwirken. Ganz allgemein wäre vorauszuschicken, dafs das Trocknen ätherischer oder Essigesterlösungen u. s. w., wie sie so häufig durch Ausschütteln wässeriger Lösungen erhalten werden, dem des darin Gelösten, nachdem es erst einmal als solches abgeschieden ist, häufig vorzuziehen ist. So löste Liebermann[2] Hygrin in absolutem Äther und versetzte die Lösung mit festem Stangenkali, um die Base völlig wasserfrei und zugleich auch frei von etwaiger aus der Luft angezogener Kohlensäure zu erhalten. Für solche Fälle empfiehlt sich bei Substanzen, auf die das Trockenmittel nicht wirken darf, am meisten das Natriumsulfat.

Am häufigsten zum Trocknen wird Chlorcalcium gebraucht, und zwar im geschmolzenen Zustande, weil es in diesem nicht porös ist. Es geht aber mit vielen Substanzen Doppelverbindungen ein. Man sucht es deshalb jetzt häufig durch andere Mittel, wie z. B. das eben erwähnte Natriumsulfat zu ersetzen, dem diese Eigenschaft unter diesen Verhältnissen kaum zukommen kann.

Zum Trocknen von Alkoholen — die Darstellung von absolutem Äthylalkohol lernten wir bereits auf S. 111 kennen — ist es im Laboratorium nicht verwendbar, weil es mit diesem ein zu schwer zersetzliches Chlorcalciumalkoholat bildet, welches nur bei der Destillation aus kupfernen Retorten wieder völlig zerlegt wird.

Liebig[3] hat hierauf zuerst hingewiesen, indem er mitteilte, dafs Methylalkohol mit Calciumchlorid eine bei 100° sich noch nicht wieder zersetzende Verbindung eingeht. Später hat sogar Kane,[4] weil sich hierbei die Verunreinigungen des Methylalkohols geradezu ölförmig abscheiden, eine Methode zu dessen Reinigung darauf gegründet, die bekanntlich heute mittels des gut krystallisierenden Oxalsäuredimethylesters ausgeführt wird.

Propylalkohol[5] bildet mit ihm die Verbindung $CaCl_2 + 3\,C_3H_8O$, welche die merkwürdige Eigenschaft hat, sich auf Wasser gebracht bis zur Auflösung lebhaft zu bewegen, wiewohl dabei doch kein gasförmiger Körper frei wird. Benzylalkohol löst sogar in der Wärme so viel davon, dafs beim Erkalten das Ganze krystallinisch erstarrt.[6]

Lieben[7] giebt an, dafs sich auch die fetten Säuren mit ihm krystallinisch verbinden. Auch mit vielen Estern geht es Verbindungen ein; man kennt z. B. einen Chlorcalciumessigester und einen Chlorcalciumglukonsäureester von der Formel $C_6H_{11}O_7.C_2H_5 + CaCl_2$, ebenso die entsprechende Verbindung des Milchsäureesters.[8]

Chlorcalcium wirkt auch auf manche Verbindungen zersetzend ein, so fand Thümmel,[9] dafs, wenn man Ölsäure mit ihm trocknet, sich Calcium-

[1] *B.* 27. 3140. — [2] *B.* 22. 676. — [3] *Ann.* 5. 32. — [4] *Ann.* 19. 164.
[5] *B.* 23. 181. — [6] *B.* 14. 2395. — [7] *M. Ch.* 1. 919 — [8] *Ann.* 197. 12.
[9] *Ar.* 1890. 285.

oleat bildet, und dafs die Ölsäure dadurch chlorhaltig wird, wie aus deren analytischer Untersuchung folgt.

Reuthner[1] benutzte, wie seine Vorgänger, zum Trocknen von Äthylenoxyd Chlorcalcium, bis er fand, dafs feuchtes Äthylenoxyd sich mit ihm zu Ätzkalk und Äthylenchlorhydrin umsetzt. Von da ab trocknete er das Gas mit Natronkalk.

Andererseits sei auf die merkwürdige Mitteilung Ladenburgs[2] hingewiesen, dafs sich d-weinsaures d-Coniin bei gewöhnlicher Temperatur wohl über Chlorcalcium trocknen läfst, das Trocknen über Schwefelsäure aber nicht verträgt.

Auch nimmt Chlorcalcium nicht aus allen Flüssigkeiten die letzten Spuren von Feuchtigkeit heraus. Ist dieses z. B. für genaue Siedepunktsbestimmungen von Wichtigkeit, so wendet man Natrium (bei Kohlenwasserstoffen), Phosphorpentoxyd oder konzentrierte Schwefelsäure an.

Calciumnitrat dient fast nur zum Trocknen empfindlicher Nitrokörper, sowie zum Trocknen von Dämpfen der salpetrigen Säure, Jodcalcium zum Trocknen der Jodwasserstoffsäure.[3]

Mittels Chlorsilicium befreite Ladenburg[4] einmal Essigester von den letzten Spuren von Alkohol und Wasser, und Friedel und Crafts[5] konstatierten, dafs Kieselsäureester mit wasserhaltigem Alkohol auf 100° erhitzt, letzteren in absoluten verwandelt. Chlorzink diente Hartmann[6] zum Trocknen von Petroleum.

Bei Stoffen, die mit Äther extrahiert werden sollen, und deshalb vorher getrocknet werden müssen, ohne dafs dieses in einer der bisher beschriebenen Weise möglich wäre, hilft man sich etwa so, wie in physiologischen Laboratorien das Trocknen von Gehirnsubstanz üblich ist. Man verreibt diese hierzu nämlich mit genügenden Mengen von gebranntem Gips. Hat dieser nach einigen Tagen sicher alles Wasser als Krystallwasser gebunden, so zerreibt man die Masse von neuem, die sich nun bequem extrahieren läfst.

Entfernen des Wasserdampfs sowie einzelner Gase aus Gasgemischen.

An das Trocknen fester Körper und Entwässern von Flüssigkeiten haben wir das Trocknen der Gase anzureihen. Es findet in der von der anorganischen Chemie her mit den von uns bereits für Flüssigkeiten genannten hierzu geeigneten hygroskopischen Substanzen statt. Dabei ist aber auf deren Indifferenz gegenüber dem Gase besonders zu achten, wie sich z. B. aus dem vorangehend mitgeteilten Verhalten des Äthylenoxyds gegenüber dem Chlorcalcium ergiebt.

Abgesehen vom gasförmigen Wasser kann man etwa noch folgende Gase nach allgemein anwendbaren Methoden aus Gasgemischen entfernen. Während man saure Gase durch Alkalien und alkalische durch Säuren absorbieren läfst, leitet man zur Entfernung von Chlorgas aus Gasgemischen das Gemisch

[1] *M. Ch.* 15. 666. — [2] *B.* 27. 3065. — [3] *Cr.* 112. 717. — [4] *B.* 3. 305.
[5] *Ann. Ch. Ph.* 4. 9. 5. — [6] *B.* 24. 1019.

über erwärmtes Antimon, zur Entfernung von Bromdampf über roten Phosphor. Zur Entfernung von Schwefelkohlenstoffdampf leitet man es nach THAN[1] durch eine mit Kautschuk gefüllte Röhre, und zur Entfernung von Cyanwasserstoffgas über Baumwolle, die mit feuchtem Quecksilberoxyd gemengt ist.

Im vorangehenden Abschnitt genannte Substanzen:

---

[1] *Ann. Suppl.* 5. 236.

Spezieller Teil.

Acylieren, Benzenylieren, Oximieren u. s. w.

Die Verwendung der acylierten Körper.

Allgemeine Darstellungsmethoden.

Acylieren in Gegenwart von Pyridin.
Acylieren in Gegenwart von Kaliumkarbonat.
Acylieren in Gegenwart von Natriumäthylat.

Spezielles über:

Essigsäureanhydrid
Eisessig
Essigsäure
Acetylchlorid
Thioessigsäure
Benzoylchlorid
Nitrobenzoylchlorid
Benzolsulfochlorid
Toluolsulfochlorid
Formylieren
Laktylieren

Diacetylieren
Benzalverbindungen
Benzylidenverbindungen
Säuren und Dinitrochlorbenzol

Verbindungen von Aldehyden und Ketonen mit:

Hydroxylamin
Semikarbazid
Semioxamazid
Amidoguanidin
Phenylhydrazin
Bromphenylhydrazin
Hydrazinodiphenyl

Verbindungen von Kohlenwasserstoffen und Phenolen mit:

Pikrinsäure
Styphninsäure.

Im Abschnitt „Krystallisieren“ des allgemeinen Teiles haben wir die Methoden kennen gelernt, welche dazu dienen können, Substanzen als solche in Krystallformen zu bringen und sie auf diesem Wege rein darzustellen.

Erfahrungsgemäfs wird jedoch die Krystallisationsfähigkeit vieler Substanzen durch sie begleitende Nebenkörper, die sich z. B. bei einer Reaktion gleichzeitig mit ihnen bilden, so beeinträchtigt, dafs sie aus den Gemischen direkt gar nicht krystallisiert zu erhalten, aus ihnen gar nicht ohne weiteres in reinem Zustande abscheidbar sind. So hat man denn in neuerer Zeit neben älteren Verfahren eine ganze Anzahl von Methoden ausgebildet, die solche Körper aus Gemischen in einer Verbindung zu gewinnen gestatten, die ihrerseits gut krystallisiert, welche Verbindung hernach leicht wieder zerlegbar ist, und so schliefslich den direkt nicht in reinem Zustande erhältlichen Körper auf diesem Umwege rein zu erhalten gestattet. Weiter ermöglichen diese Verfahren zum Teil die Anzahl der Hydroxylgruppen, die in den betreffenden Körpern vorhanden sind, zu bestimmen.

Die Reindarstellung von Körpern aus Gemischen durch Überführung in nahe stehende, hernach leicht wieder spaltbare Verbindungen hat also den Anstofs zur Ausbildung der in diesem Abschnitt zu besprechenden Verfahren gegeben. Doch will es mir scheinen, dafs die Methoden zur Herstellung leicht wieder spaltbarer Verbindungen eine weit umfassendere

als diese ihre ursprüngliche Bedeutung haben; eine Bedeutung, die heute erst von wenigen gewürdigt wird, die aber den nahestehenden Derivaten, also nicht allein den acylierten, zu immer ausgedehnterer Herrschaft auf dem Gebiet der organischen Synthese verhelfen wird, weil sie dazu gelangen müssen.

Die Weiterverarbeitung nahestehender Derivate giebt nämlich oft weit bessere Resultate, als die des eigentlichen Ausgangsmaterials, und das hat, wenn man sich den Zusammenhang überlegt, nichts Wunderbares.

Ganz allgemein bekannt ist es allerdings nur vom Nitrieren aromatischer Amidoderivate. Die Amidogruppe ist viel zu empfindlich, um eine direkte Behandlung mit Salpetersäure zu ertragen; sie wird hierbei durch Oxydation zerstört, und so hat man sich für das Nitrieren dieser Amidoderivate gezwungen gesehen, statt von ihnen selbst von ihren acylierten Derivaten auszugehen, deren Acyl dann nach der Nitrierung wieder abgespalten wird, welche Methode allmählich nach den verschiedensten Richtungen ausgebaut worden ist, wie wir im Abschnitt „Nitrieren“ finden.

Doch ist der Erfolg dieser Art des Arbeitens durchaus nicht auf Amidogruppen beschränkt, sondern man lege bei der Weiterverarbeitung von Körpern, soweit es möglich ist, gerade so wie die Amidowasserstoffatome, andere leicht bewegliche Wasserstoffatome, auf die sich der Zweck des Arbeitens nicht bezieht, durch hernach leicht wieder abspaltbare Atomkomplexe fest, bevor man die Körper der eigentlich beabsichtigten Reaktion unterwirft.

Zumeist wird es sich dann um Hydroxylgruppen handeln. Über das „wie“ ist noch nicht viel zu sagen. Ist doch die beste Methode zum Schutze der Hydroxylgruppen der Polyoxyanthrachinone, wie man seit kurzem weifs, die, dafs man sie in ihre Borsäure- oder Arsensäureester überführt. Kurzum, das noch meist benutzte Acetylieren, Benzoylieren u. s. w. ist nur als das beginnende Herumtappen auf diesem so zukunftsreichen Wege zu betrachten.

Wie mit den leichtbeweglichen Wasserstoffatomen geht es auch mit dem noch beweglicheren doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Aldehyd- und Ketongruppe. Auch hier befinden sich aber die Methoden noch ganz in ihrem Anfangsstadium.

Weiter ist bei aromatischen Verbindungen stets der enorme gegenseitige Einflufs benachbarter Gruppen in Betracht zu ziehen. Phenol ist schlecht nitrierbar. Phenolsulfosäure, eine an sich sehr beständige Verbindung, ist gut nitrierbar. Aber in den entstehenden nitrierten Phenolsulfosäuren erweist sich hernach der Einflufs der Nitrogruppen als so bedeutend, dafs nunmehr die Sulfogruppe durch einfaches Kochen mit verdünnter Säure wieder abspaltbar ist. Dadurch ist der Umweg über die Sulfosäure der beste Weg, um zum Trinitrophenol, zur Pikrinsäure, zu kommen. Vielleicht werden die Erfolge noch bessere sein, wenn man vorher noch im Phenol das Hydroxylwasserstoffatom festlegt, und etwa vom Phenolmethyläther $C_6H_5.O.CH_3$ ausgeht, oder den Borsäureester des Phenols oder etwas Ähnliches verwendet.

Nitrogruppen machen Chloratome am gleichen Ringe beweglich nach Art solcher in aliphatischen Körpern. Die Brauchbarkeit, welche infolgedessen das Dinitrochlorbenzol zur Reindarstellung von Säuren bietet, lernen

wir noch in diesem Abschnitt kennen. Nitriert man deshalb einen Chlorkörper der aromatischen Reihe und hat hernach das nunmehr leicht bewegliche Chlor ausgetauscht, so kann man dann im neuen Körper die Nitrogruppe reduzieren, die reduzierte Gruppe diazotieren, den Diazokörper etwa mit Alkohol kochen, und so die Nitrogruppe wieder durch ein Wasserstoffatom ersetzen, sie also auf diesem Wege nachträglich wieder entfernen.

Derartige Beispiele liefsen sich natürlich noch zahlreich anführen.

Wie man sich in jedem einzelnen Fall zu helfen hat, hängt so sehr von diesem an sich ab, dafs es unmöglich ist, allgemeine Regeln geben zu wollen. Aber stets durchdenke man auch diese Seite des Arbeitens.

Wie viele der geradezu kläglichen Arbeiten, die man in der Litteratur findet, mit denen sich der Experimentator womöglich jahrelang ohne eigentlichen Erfolg herumgeplagt hat, hätten ganz andere Resultate ergeben, wenn er sein Ausgangsmaterial, statt es nur im Sinne der gesuchten neuen Verbindung zu verarbeiten, erst so abgeändert hätte, dafs er vor dem Beginn der eigentlichen Arbeit die Gruppen festgelegt hätte, die dem glatten Entstehen des gewünschten Produkts, weil sie Nebenreaktionen aller Art veranlassen, hinderlich sind.

Infolge der Wichtigkeit, welche Verfasser dieser höchst notwendigen Vorbereitung ungezählter Arbeiten beilegt, wird er nicht unterlassen, an zahlreichen Stellen des speziellen Teiles des Buches Gelegenheit zu nehmen, an praktischen Beispielen die Vorteile, die sie bietet, zu erweisen.

Weiter ist auch in Betracht zu ziehen, was als Nebenprodukt bei einer Reaktion entsteht. Auch Rücksichtnahme hierauf kann die Resultate der Hauptreaktion auf das günstigste beeinflussen. Säurechloride geben mit Alkoholen bekanntlich auf das leichteste den entsprechenden Säureester. Nebenbei entsteht aber Salzsäure. Sorgt man nun dafür, dafs diese Reaktion sich mit dem z. B. in Pyridin gelösten Alkohol vollzieht, damit die Base die entstehende Salzsäure in statu nascendi bindet, so werden die Ausbeuten oft geradezu quantitativ.

Bildet sich bei einer Reaktion Wasser, so kann es vielleicht vorteilhaft sein, statt auf H_2O lieber auf H_2S Schwefelwasserstoff hinzuarbeiten. Wenige Seiten weiterhin werden wir sehen, dafs Thioessigsäure CH_3—COSH ein ausgezeichnetes Acetylierungsmittel ist, während Essigsäure selbst CH_3—COOH dazu ohne weiteres kaum zu brauchen ist. Die Berücksichtigung gerade dieses Umstandes wird an die Aufmerksamkeit des Einzelnen hohe Ansprüche stellen, da sie oft sehr ausführliche Überlegung erfordert.

Wir kehren nunmehr zu dem, was wir in diesem Abschnitte kennen zu lernen haben, zurück, zur Reindarstellung von Körpern auf dem Wege der Salzbildung, des Acylierens u. s. w. Aber welche Arten dieser nahestehenden Verbindungen sich als besonders geeignet zur etwaigen Weiterverarbeitung erweisen, darüber weifs man noch so gut wie gar nichts.

Die älteren Verfahren beschränken sich im grofsen ganzen auf Salzbildung. Man reinigte und reinigt auch heute noch Säuren und Basen in Form von Salzen oder Doppelsalzen. Diese zweite Methode ist für Säuren bis heute weniger beliebt, als sie wohl verdient. Das Nähere über derartige

Salze finden wir im Abschnitt „Darstellung von Salzen“, wo sich im Endverzeichnis auch Doppelsalze, bei denen es sich um die Reinigung der Säure handelt, angegeben finden.

Den Salzen entsprechen, rein chemisch betrachtet, die Ester, und so werden auch Ester heute viel zur Reindarstellung von Verbindungen verwendet. Man hat deshalb die leichte Esterifizierung für diesen Zweck besonders ausgebildet, und finden wir die hierfür gebräuchlichen Methoden in diesem Abschnitt. Denn bei ihnen ist in der Hauptsache die Darstellung des Esters nicht Selbstzweck, sondern nur Mittel zum Zweck der Reinigung oder Reindarstellung einer Verbindung. Dagegen ist den Methoden, bei welchen es sich um die Gewinnung der Ester als solcher handelt, ein eigener Abschnitt gewidmet.

Weiter wird für unseren Zweck die erwähnte ganz erstaunliche Reaktionsfähigkeit des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms der Ketongruppe sehr oft in Betracht kommen, die ja auch, abgesehen von den leicht wieder spaltbaren Verbindungen, nach ungezählten anderen Richtungen hin verwendet wird (siehe den Abschnitt „Kondensation“).

Dieses so reaktionsfähige Sauerstoffatom sitzt doch im Keton $>C{=}O$ doppelt gebunden an einem Kohlenstoffatom, dessen zwei weitere Valenzen durch zwei sonstige beliebige einwertige kohlenstoffhaltige Atomkomplexe gesättigt sind. Ist an Stelle des einen von diesen nur 1 Wasserstoffatom vorhanden, so haben wir es bekanntlich mit einem Aldehyd $^{H}>C{=}O$ zu thun, und in diesen ist die Reaktionsfähigkeit des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms nicht geringer als in den Ketonen. Ist aber an Stelle des einen einwertigen Atomkomplexes der Ketone bezw. des typischen Wasserstoffatoms der Aldehyde die Hydroxylgruppe $^{HO}>C{=}O$ vorhanden, so haben wir Säuren, und in ihnen wird die Reaktionsfähigkeit des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms durch die am gleichen Kohlenstoffatom vorhandene Hydroxylgruppe so herabgedrückt, dafs sie im Verhältnis zu der des Keton- und Aldehydsauerstoffs geradezu verschwindet und für unseren hier vorliegenden Zweck nicht mehr in Betracht kommt. Bei Säuren hat man ja dann wieder als Ersatz die so bequemen Salze zur Verfügung, nebst dem Dinitrochlorbenzol, das wir noch in diesem Abschnitte kennen lernen werden.

Alle Aldehyde und Ketone reagieren z. B. mit Hydroxylamin nach den Gleichungen:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>C{=}O + H_3ON = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>C{=}HON + H_2O,$$

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>C{=}O + H_3ON = \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>C{=}HON + H_2O$$

in denen R einen einwertigen Rest bedeutet.

Für solche allgemein darstellbaren Verbindungen mit Hydroxylamin, die man fast den Salzen oder Estern von Säuren vergleichen möchte, hat man nun keinen typischen Namen im Sinne des Wortes Salz oder Ester. Man nennt diese speziell Oxime und unterscheidet Aldoxime und Ketoxime. Hier ist die Namengebung noch leicht und infolge ihrer Ableitung gut verständlich, aber

viele Namen der nun folgenden nahestehenden Derivate kann man nur aus der Summe der Komponenten bilden. Denn in diesem Abschnitt handelt es sich doch immer nur um leicht wieder spaltbare Verbindungen in dem Sinne etwa, wie man aus Salzen Säure und Base, aus Estern Säure und Alkohol wieder gewinnen kann.

Zur Vermeidung etwaigen Irrtumes sei noch ganz besonders hervorgehoben, dafs sich z. B. auch Ketone und Aldehyde miteinander verbinden können. So liefern Aceton und Benzaldehyd Benzylidenaceton:

$$C_6H_5{-}CHO + CH_3{-}CO{-}CH_3 = C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3 + H_2O.$$

Derartige Vereinigungen treten aber fast nur in Gegenwart von Kondensationsmitteln ein, und deshalb hören wir das Nähere, wie man zu derartigen Verbindungen kommt, im Abschnitt „Kondensation". Das erhaltene Produkt, das Benzylidenaceton, gehört einer neuen Klasse von Körpern an. Mit den nahestehenden Derivaten, um die es sich hier handelt, hat es wenig zu thun, weil es nicht mehr so ohne weiteres wieder in seine Komponenten zerlegt werden kann.

Zur Erzielung einer möglichst klaren Übersicht über die in Betracht kommenden Verbindungen wollen wir nun so verfahren, dafs wir nach Besprechung der allgemein brauchbaren Methoden zwei grofse Klassen bei ihnen unterscheiden, nämlich die stickstofffreien und die stickstoffhaltigen Verbindungen, unter welch letzteren solche verstanden sein sollen, bei denen am Stickstoff sitzender Wasserstoff durch leicht wieder abspaltbare Reste ersetzt wird.

Zu stickstofffreien nahestehenden Derivaten, die im grofsen ganzen Ester und Benzalverbindungen sind, kommt man hauptsächlich durch Einführung des

Acetylrestes,
Benzoylrestes (und Nitrobenzoylrestes),
Benzolsulforestes,
Formylrestes,
Laktylrestes,
Benzaldehydrestes.

Acylieren.

Das Einführen von Säureresten aller Art bezeichnet man in neuerer Zeit mit dem gemeinschaftlichen Namen „Acylieren". Das Acylieren hat namentlich in den letzten Jahren ganz aufserordentliche Fortschritte gemacht, und so erscheint es am richtigsten, hier zuerst die neuesten, am besten brauchbaren Methoden anzuführen, und dann erst auf die älteren, die immer noch in den Fällen ihre Berechtigung haben werden, in denen die neueren allgemeinen Methoden nicht verwendbar sind, einzugehen. Läfst man Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf einen Alkohol im weitesten Sinne, d. h. auf einen Körper, der eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält, wirken, so wird man einen Ester nebst Salzsäure erhalten.

Nehmen wir, um möglichst einfache Gleichungen zu haben, den Methylalkohol als zweiten Komponenten:

$$CH_3—CO.Cl + HO.CH_3 = CH_3—COO.CH_3 + HCl$$
$$C_6H_5—CO.Cl + HO.CH_3 = C_6H_5—COO.CH_3 + HCl$$

Wir sehen, immer tritt Salzsäure auf. Diese scheint der Reaktion, wenn Benzoylchlorid angewendet wird, recht hinderlich zu sein, wie gar nicht übermäfsig lange bekannt ist. Denn das Benzoylieren ist erst allgemein üblich geworden, nachdem gefunden war, dafs sich die Benzoësäureester mit gröfster Leichtigkeit in Gegenwart von viel Natronlauge bilden. Von vornherein sollte man annehmen, dafs selbst in Gegenwart eines Alkohols das Benzoylchlorid sich eher mit der Natronlauge zu benzoesaurem Natrium als mit dem Alkohol zu einem Ester umsetzen würde. Das ist also nicht der Fall, und so kam die nach ihren Entdeckern benannte Schotten-Baumannsche Methode zu ihrer Bedeutung. Die heftige Wirkung der ursprünglich allein als Salzsäure bindendes Mittel zur Anwendung gekommenen Natronlauge auf Körper aller Art hat sicher aber auch viele Reaktionen vereitelt, viel Ausgangsmaterial verschmiert.

Man hat sich deshalb allmählich nach anderen Alkalien zur Bindung der Salzsäure, die diese Reaktion nun einmal liefert, umgesehen. Als solche dienen jetzt das Pyridin, welches sich als höchst wertvoll erweist, und über das wir Einhorn sehr ausführliche Untersuchungen verdanken, sowie das Kaliumkarbonat und Natriumäthylat, welche letzteren beiden Claisen empfohlen hat.

Allgemeine Methoden.

Acylieren in Gegenwart von Pyridin.

Verfolgen wir den Gedankengang Einhorns,[1] der ihn allmählich zur Ausarbeitung dieser seiner Methode führte. Wir werden dadurch am leichtesten zum Verständnis des Verlaufes der Reaktion kommen, worauf sich an die grundlegenden Prinzipien der Methode genaue Angaben über ihre praktische Durchführung anschliefsen sollen.

Dennstedt und Zimmermann haben zuerst gezeigt, dafs man, wenn man Säurechloride auf Pyridin einwirken läfst, sehr reaktionsfähige Additionsprodukte erhält, und Minunni fand dann, dafs das Benzoylpyridinchlorid beim Zersetzen mit Wasser 78% Benzoesäureanhydrid und salzsaures Pyridin liefert, wobei 2 Mol. desselben in Umsetzung treten, indem der Vorgang nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_5H_5N(C_6H_5.CO)Cl + C_5H_5N(C_6H_5.CO)Cl + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5—CO \\ C_6H_5—CO \end{matrix}\!\!>\!O + C_5H_5N(H)Cl + C_5H_5N(H)Cl.$$

Weiter beobachtete Einhorn, dafs sich Alkohole sowohl wie Phenole nicht nur in Pyridinlösung, sondern auch in Gegenwart anderer tertiärer Basen benzoylieren lassen.

[1] *Ann.* 301. 7.

Die Benzoylierung sauerstoffhaltiger Verbindungen unter Anwendung der Pyridinmethode war in der Zwischenzeit wohl auch von einzelnen anderen Forschern ausgeführt worden, ohne sie aber zu einer Allgemeinmethode auszubilden. Den gröfsten Erfolg mit ihr hatte CLAISEN erzielt, indem er zeigte, dafs bei der Benzoylierung des Acetessigesters und ihm analog gebauter Verbindungen nach der Pyridinmethode das Benzoyl stets an den Sauerstoff tritt, während aus den betreffenden Natriumsalzen und Benzoylchlorid immer am Kohlenstoff benzoylierte Derivate entstehen.

Auch bei der Acylierung der mehrwertigen Alkohole war schon beobachtet, dafs die Pyridinmethode häufig zu anderen Produkten führt, wie das SCHOTTEN-BAUMANNsche Verfahren.

Während das dreiwertige Glycerin nach beiden Methoden Tribenzoat liefert,

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3\,C_6H_5-CO.Cl = \begin{array}{l} CH_2-O.OC-C_6H_5 \\ | \\ CH-O.OC-C_6H_5 \\ | \\ CH_2-O.OC-C_6H_5 \end{array} + 3\,HCl,$$

erhält man aus dem vierwertigen Erythrit nach SCHOTTEN-BAUMANN ebenfalls nur ein Tribenzoat, in Gegenwart von Pyridin jedoch ein Gemenge von Di-, Tri- und Tetrabenzoat, welches sich leicht zerlegen läfst. Umgekehrt konnte SKRAUP in Gegenwart von Natronlauge aus dem sechswertigen Mannit einen Pentabenzoylester gewinnen, während in Pyridinlösung selbst in der Wärme ein Überschufs von Benzoylchlorid nur zum Dibenzoylmannit führt.

Die allgemeine Brauchbarkeit der Pyridinmethode zur Acylierung einwertiger Phenole wurde nun von EINHORN hauptsächlich am Guajacol, Eugenol und β-Naphtol studiert, deren Acetyl- und Benzoylderivate dargestellt wurden. Gröfseres Interesse boten noch die Versuche mit mehrwertigen Phenolen und deren Karbonsäuren. Brenzkatechin und Resorcin lieferten bei der Behandlung mit 1 Mol. Benzoylchlorid bei dem Pyridinverfahren Gemenge der Mono- und Dibenzoate, und zwar das Brenzkatechin mehr Mono-, das Resorcin mehr Dibenzoylverbindung, während man nach SCHOTTEN-BAUMANN aus letzterem nur Dibenzoat bekommt.

Besonders gut eignet sich die Pyridinmethode häufig zur Darstellung partiell acylierter, mehrwertiger, gegen Alkali empfindlicher Phenole. So kann man z. B. aus dem Pyrogallol neben wenig Tribenzoat, welches sich stets bildet, in beträchtlicher Menge Monobenzoylpyrogallol darstellen. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf die Pyridinlösung des Pyrogallols entsteht nur das Triacetat, mit Chlorkohlensäureester neben dem Tri- unter geeigneten Bedingungen auch der Dikohlensäureester des Pyrogallols, während das Alkalilauge-Verfahren hier vollständig im Stiche läfst.

Höchst bemerkenswert ist, dafs die Pyridinmethode auch gestattet, in saurer Lösung in der Kälte zu acylieren. So erhält man z. B. die Acetylverbindung des Eugenols und des Isoeugenols in quantitativer Ausbeute, wenn man diese Phenole in Eisessig, der Pyridin enthält, löst und dann Acetylchlorid zutropft.

Viel überraschender ist aber noch die Beobachtung, dafs man mit Benzoylchlorid in Eisessiglösung quantitativ Acetylverbindungen darstellen kann. Dieser Prozefs findet ebenfalls schon in der Kälte statt. Offenbar setzt sich

das zunächst entstehende Benzoylpyridinchlorid momentan mit der Essigsäure unter Bildung von Benzoesäure und Acetylpyridinchlorid um:

$$C_5H_5N(Cl)(CO.C_6H_5) + CH_3.CO.OH = C_5H_5N(Cl)(CO.CH_3) + C_6H_5.CO.OH$$

Demnach verläuft z. B. dieser Acetylierungsprozefs des β-Naphtols, wobei Benzoesäure als Nebenprodukt auftritt, in der Weise, dafs sich aus dem zunächst entstehenden Benzoylpyrindinchlorid mit Eisessig Acetylpyridinchlorid bildet, wie es vorstehende Gleichung angiebt, welches sich darauf mit β-Naphtol umsetzt, und salzsaures Pyridin und Acetylnaphtol liefert:

$$C_5H_5N(Cl)(CO.CH_3) + HO.C_{10}H_7 = C_5H_5N(Cl)(H) + CH_3.CO.O{-}C_{10}H_7$$

Im Abschnitt „Kondensation" werden wir finden, dafs KEMPF durch Einwirkung von Phosgen auf Säuren bei höherer Temperatur Säurechloride erhalten hat. Dieses brachte im Anschlufs an das vorhergehende EINHORN auf die Vermutung, dafs sich dieser Prozefs bei Gegenwart von Pyridin schon in der Kälte vollziehen und man dabei Additionsprodukte der Säurechloride mit Pyridin erhalten würde, welche in Gegenwart von Phenolen acylierte Phenole liefern sollten, was in der That der Fall ist. Diese Acylierungsmethode erfordert somit statt der Säurechloride oder Anhydride nur die freien Säuren, und ist dadurch ganz besonders vielfacher Anwendung fähig. So kommt man auf diesem Wege z. B. zu Formylverbindungen. Man löst dazu das Phenol in Pyridin auf, welches die berechnete Menge Säure enthält, deren Acylverbindung man darstellen will, und fügt zur kalt gehaltenen Lösung die berechnete Menge gasförmiges oder in Toluol gelöstes Phosgen. Beim Eintropfen in Wasser scheidet sich das Acylierungsprodukt dann entweder direkt ab, oder es bleibt im Toluol gelöst. Auf diese Weise wurden z. B. die Acetyl-, sowie die Formylverbindungen der beiden Eugenole dargestellt (siehe weiterhin).

Nun zur praktischen Ausführung der Methode. Zur Acylierung werden die Alkohole und Phenole in der Regel in der fünf- bis zehnfachen Menge Pyridin gelöst, und das Säurechlorid wird unter Abkühlen allmählich hinzugefügt. Dabei findet häufig Rötung der Flüssigkeit und Abscheidung von salzsaurem Pyridin statt. Nach etwa 6—8 Stunden tropft man die Reaktionsmassen in kalte verdünnte Schwefelsäure, wobei die Acylierungsprodukte entweder als bald erstarrende Öle oder direkt in festem Zustande ausfallen.

Zur Benzoylierung des Glycerins gelangten auf 2 g, welche 3 Mol. entsprachen, 9,2 g Benzoylchlorid zur Anwendung. Das Reaktionsprodukt krystallisierte aus Alkohol in Nadeln.

Mit dem Mannit $C_6H_8(OH)_6$, der in kaltem Pyridin sehr schwer löslich ist, wurde so verfahren, dafs 9,3 g Benzoylchlorid, entsprechend 6 Mol., zu einer warmen Lösung von 2 g Mannit in 120 g Pyridin getropft wurden. Hierbei resultiert ein einheitliches Produkt, und zwar Dibenzoylmannit, der aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Arbeitet man in der angegebenen Weise, so geht die Acylierung von Eugenol $C_6H_3 \begin{cases} CH_2-CH{=}CH_2 \\ O.CH_3 \\ OH \end{cases}$ von i-Eugenol $C_6H_3 \begin{cases} CH{=}CH-CH_3 \\ O.CH_3 \\ OH \end{cases}$ von β-Naphtol $C_{10}H_7.OH$ mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid so gut wie quantitativ von statten.

Zum Monobenzoylpyrogallol kommt man, indem man zu einer kalt gehaltenen Lösung von 10 g Pyrogallol in 90 g Pyridin allmählich 11,1 g Benzoylchlorid giebt. Trägt man die Masse nach etwa 12 Stunden in kalte verdünnte Schwefelsäure ein, so scheidet sich ein Öl ab, welches man in Äther aufnimmt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von Benzoesäure mit verdünnter Sodalösung und schliefslich mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, welche letztere unter starker Dunkelfärbung das Monobenzoylpyrogallol aufnimmt. Diese Lösung läfst man sogleich in kalte verdünnte Schwefelsäure laufen, worauf sich etwa 8 g eines bald erstarrenden Öls abscheiden. Die feste Masse wird am besten durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt.

Zum Dibenzoylpyrogallol kommt man, wenn man 10 g Pyrogallollösung und 22,2 g Benzoylchlorid anwendet und 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und nun das Reaktionsprodukt, wie vorstehend beschrieben, verarbeitet. Dabei bildet sich aber immer auch etwas Tribenzoat.

Zur Acylierung von Phenolen in Pyridinlösung mit Säuren und Phosgen verfuhr Einhorn so: 5 g β-Naphtol wurden in einem Gemisch aus 20 g Eisessig und 5 g Pyridin gelöst, sodann unter Eiskühlung 1,7 g Phosgen eingeleitet, und die Masse in Wasser gegossen, worauf sich Acetyl-β-Naphtol abschied, dessen Menge nach dem Schütteln in ätherischer Lösung mit Natronlauge 4 g beträgt. Dieselbe Menge Acetyl-β-Naphtol resultiert, wenn man bei dem Versuche statt 1,7 g Phosgengas 8,5 g einer 20prozentigen Phosgentoluollösung benutzt, und die Reaktionsmasse nach dem Eintragen in Wasser ausäthert. Ersetzt man die Essigsäure durch Propionsäure, so erhält man das Propionyl-β-Naphtol, durch Valeriansäure das Valeryl-β-Naphtol u. s. f.

Zum Formyleugenol kam er, als er 3 g Eugenol in 30 g Pyridin löste, 6 g krystallisierte Ameisensäure hinzufügte, 5 g Phosgen in die gut gekühlte Flüssigkeit leitete, und 12 Stunden in einer Kältemischnng stehen liefs, bevor er sie in verdünnte Säure eintrug. Man extrahiert mit Äther, schüttelt diesen mit verdünnter Natronlauge durch, und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 2 g Formyleugenol als ein Öl, welches unter 20 mm Druck bei 150° unzersetzt siedet.

Auch Claisen[1] hat, wie bereits erwähnt wurde, darauf hingewiesen, dafs es bei der Acylierung von organischen Verbindungen, wie Alkoholen, Phenolen, Aminen, Ketonsäureestern, Diketonen vermittelst Acylchloriden zweckmäfsig sein müfste, Substanzen hinzuzufügen, welche die austretende

[1] *B.* 31. 1024.

Salzsäure binden. Er hat für den Zweck trockne Alkalikarbonate sowie ebenfalls die tertiären organischen Basen, wie Chinolin, Pyridin und Dimethylanilin empfohlen. Daraufhin untersuchte er die Möglichkeit, ob unter solchen Umständen auch die Blausäure direkt acyliert werden könne.

$$C_6H_5.CO.Cl + H.CN = C_6H_5.CO.CN + HCl.$$

Der Verlauf der Reaktion bestätigte seine Erwartungen. Als er 42 g absoluter Blausäure in Äther löste, das nötige Benzoylchlorid zugegeben hatte, und das Pyridin der Lösung langsam zufügte, erhielt er 133 g Benzoylcyanid nebst 55 g Dibenzoyldicyanid. Damit sind nun Säurecyanide leicht zugänglich geworden, die man bisher nur auf dem sehr unbequemen Wege der Einwirkung von Silbercyanid oder Quecksilbercyanid auf Säurechloride herzustellen vermochte.

Das Vorangehende giebt uns ein Bild der aufserordentlichen Verwendbarkeit der kaum 2 Jahre im Gebrauch befindlichen Pyridinmethode. Sie wird nicht nur die Reindarstellung vieler Substanzen aus Gemischen ermöglichen, sondern auch sonst zu glänzenden Resultaten führen, wie Claisens Erfolg in betreff der Darstellung der Säurecyanide auf dem neuen bequemen Wege zeigt, der hier gleich des Zusammenhanges halber angefügt ist, obgleich er auch im Abschnitt „Kondensation“ hätte angeführt werden können.

Acylieren in Gegenwart von Kaliumkarbonat und Natriumäthylat.

Claisen[1] hat, wie erwähnt, zuerst mit grofsem Erfolg trocknes Alkalikarbonat, nämlich Pottasche oder calcinierte Soda, als salzsäurebindendes Mittel angewandt, wo es sich um Acylierung von Alkoholen, Phenolen oder Aminen handelte. Als Verdünnungsmittel nimmt er zumeist Äther, und berechnet die Menge des Alkalikarbonats so, dafs entsprechend der Gleichung

$$x.H + Cl.CO.R + K_2CO_3 = x.CO.R + KCl + KHCO_3$$

saures Alkalikarbonat entsteht. So wurden 18 g Anilin in dem zehnfachen Gewicht an trocknem Äther gelöst, und mit 42 g sehr fein gepulvertem Kaliumkarbonat auf dem Wasserbade am Rückflufskühler unter allmählichem Zutropfenlassen von 28 g Benzoylchlorid erwärmt.

Nach mehrstündigem Erwärmen wurde der Äther abdestilliert, Wasser zum Rückstand gefügt und die ungelöst bleibende krystallinische Substanz abgesaugt. Sie schmolz wie Benzanilid bei 163° und ihre Menge betrug 24 g.

$$C_6H_5.CO.Cl + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CO.HN.C_6H_5 + HCl.$$

Als er 19 g Phenol in Benzol löste, und nach dem Versetzen mit ebenfalls 42 g Kaliumkarbonat 28 g Benzoylchlorid zugab, erhielt er 31 g Phenylbenzoat:

$$C_6H_5.OH + C_6H_5.CO.Cl = C_6H_5.OOC.C_6H_5 + HCl.$$

Es würde auch ohne das Alkalikarbonat in diesen Fällen eine wenigstens teilweise Umsetzung des Acylchlorids mit dem anderen Körper (Phenol und

[1] *B.* 27. 3182.

Amin) stattgefunden haben. Durch das Karbonat wird also die Umsetzung nur erleichtert bezw. vervollständigt, indem es die austretende Salzsäure bindet. Hinsichtlich der Amine liegt noch ein weiterer grofser Vorteil darin, dafs deren Gesamtmenge acyliert wird, während sonst nach der bekannten Gleichung

$$2\,R.NH_2 + Cl.CO.R = R.NH.CO.R + (R.NH_2)HCl$$

die Hälfte des Amins als salzsaures Salz der Reaktion sich entzieht. Gegenüber dem SCHOTTEN-BAUMANNschen Verfahren, auf das wir S. 235 kommen, welches auch wie das obige die totale Umwandelung des Amins ermöglicht, ist ein Vorzug darin zu erblicken, dafs das lästige und zeitraubende Durchschütteln wegfällt.

PECHMANN hatte acylierte 1,3-Ketonsäureester nach dem SCHOTTEN-BAUMANNschen Verfahren erhalten, indem er z. B. Acetessigester mit wässeriger Natronlauge und Benzoylchlorid so lange durchschüttelte, bis der Geruch nach dem letzteren verschwunden war. Die Schattenseite der sonst auch vorzüglichen und eine gute Ausbeute liefernden SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode ist also hierbei, sobald man mit gröfseren Mengen arbeitet, das unbequeme und ermüdende Durchschütteln, das sich aber nach CLAISEN auch dadurch umgehen läfst, dafs man statt der wässerigen Alkalilauge alkoholisches Natriumäthylat anwendet und zwar 2 Mol. desselben auf 1 Mol. Benzoylchlorid und 1 Mol. der zu benzoylierenden Verbindung. **Das Natriumäthylat können wir, im Anschlufs an unsere eingangs geäufserte Ansicht, als ein Natriumhydroxyd betrachten, in welchem das gar so bewegliche Wasserstoffatom durch Äthyl vertreten ist.** In dieser Weise hat er z. B. aus 16 g Benzoylaceton 18 g Dibenzoylaceton erhalten, während die immer zu fürchtende Bildung von Benzoesäureester sich nur in minimaler Menge geltend macht. Die Umsetzung verläuft beim Benzoylaceton fast ausschliefslich im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoylaceton}}{C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3} + 2\,NaOC_2H_5 + Cl.CO.C_6H_5 =$$

$$\underset{\text{Natriumdibenzoylaceton}}{C_{10}H_8O_2Na.C_7H_5O} + NaCl + 2\,C_2H_5OH.$$

Ebenso teilen FEIST und BELART[1] mit, dafs Benzoylchlorid direkt auf Diacetylaceton weder in der Kälte noch in der Wärme in den verschiedensten zur Anwendung gebrachten Lösungsmitteln einwirkt. Ebenso versagte die SCHOTTEN-BAUMANNsche Methode, bis schliefslich Natriumalkoholat, am besten in Benzollösung angewandt, zum Ziele führte. Ein Gemenge von 1 Mol. Diacetylaceton, 2 Mol. Benzoylchlorid und 2 Mol. Natriumäthylat, welches bei 200° im Wasserstoffstrom getrocknet war (siehe im Abschnitt „Kondensation"), wurde 6 Stunden am Rückflufskühler erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung vom gebildeten, rein anorganischen Rückstand, der aus Kochsalz bestand, abgesaugt und von Benzol befreit. Der Rückstand, ein gelbes Öl, wurde in Äther aufgenommen und von ein wenig Benzoylchlorid durch Schütteln mit kleinen Mengen verdünnter Sodalösung befreit, von welcher sonst kein wesentliches Produkt aufgenommen wurde. Die abgetrennte Ätherlösung hinterliefs beim Abdunsten gelbe Nadeln von Dibenzoyldiacetylaceton $C_7H_8O_3.(C_6H_5.CO)_2$.

---

[1] *B.* 28. 1824.

Spezielle Methoden.

Wir gehen nun zu den speziellen Methoden über, welche nur für die Einführung eines bestimmten Säurerestes gedacht sind, wenn auch häufig die Übertragung des Verfahrens auf ähnliche Säurereste möglich sein wird. Dem Alphabet wiederum folgend beginnen wir mit dem

Acetylieren.

Zum Acetylieren dienen hauptsächlich Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat, Schwefelsäure oder Zinkchlorid, sowie Essigsäure, Thioessigsäure und Acetylchlorid.

Man wird auch, ohne dafs sich das Verfahren viel ändert, an Stelle von Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid u. s. w. brauchen können, an Stelle von Acetylchlorid, Chloracetylchlorid oder Bromacetylbromid, für welches letztere wir ein Beispiel finden, u. s. f.

Schon bei den allgemeinen Methoden war öfters zu ersehen, dafs, wenn Körper mehrere Hydroxyle enthalten, also mehrwertige Alkohole repräsentieren, bald eines, bald mehrere von diesen gleichzeitig durch den Säurerest vertreten werden, der gleichen Erscheinung müssen wir bei den speziellen Methoden begegnen.

Essigsäureanhydrid.

a) Für Hydroxylgruppen.

Der Zusatz von Natriumacetat zum Essigsäureanhydrid ist von Liebermann[1] als allgemein für Acetylierungen zweckdienlich empfohlen worden.

Man erhitzt die Substanzen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem d. h. geschmolzenem Natriumacetat längere Zeit am Rückflufskühler. Darauf wird man mit Wasser verdünnen und neutralisieren, worauf die Acetylverbindung ausfallen wird.

Nachdem z. B. Döbner und Förster[2] 5 g Pyrogallolbenzoïn mit Essigsäureanhydrid (12 g) und geschmolzenem Natriumacetat (10 g) etwa 2 Stunden am Rückflufskühler im Paraffinbad auf 120° erhitzt hatten, kamen sie nach Auswaschen des Produkts mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol zur Tetraacetylverbindung $C_{38}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_4$.

Nietzki[3] verfuhr bei der Darstellung des Chlorhydrats des Diacetylsafranins in folgender Art. Weil die freie Base schwer zugänglich ist, mischte er das Chlorhydrat derselben mit trockenem Natriumacetat und erhitzte es ebenfalls mit einem Überschufs von Essigsäureanhydrid zum Sieden.

Auch ganz unbeständige Körper können so in luftbeständige Derivate übergeführt werden. So erhielt Liebermann[4] das Indigoweifs in Form seiner Acetylverbindung in luftbeständigen Krystallen, als er mit der Reduktion des Indigo zugleich dessen Acetylierung verband. Er verwendete auf 1 Teil der zu reduzierenden Substanz 2 Teile Natriumacetat und 3 Teile Zinkstaub und

---

[1] *B.* 20. 1982. — [2] *Ann.* 257. 36. — [3] *B.* 16. 468. — [4] *B.* 24. 4130.

kochte längere Zeit mit 10—15 Teilen Essigsäureanhydrid am Rückflufs-kühler.

Findet eine Reduktion der Körper nach stattgehabter Acetylierung statt, so können natürlich trotz des Acetylrestes sehr unbeständige Körper erhalten werden. So ging das Reduktionsprodukt, welches Baeyer[1] bei Reduktion von Acetylisatin mit Zinkstaub und Eisessig erhielt, an der Luft wieder schnell in Acetylisatin über.

In manchen Fällen reicht die Temperatur des siedenden Essigsäure-anhydrids nicht zur Acetylierung aus. So mufsten Tiemann und de Laire[2] 5 Teile Irigenin mit 5 Teilen geschmolzenem Natriumacetat und 10 Teilen Essigsäureanhydrid im Einschlufsrohr auf 150° erhitzen. Erst dann hat sich Diacetylirigenin $C_{18}H_{14}O_8(C_2H_3O)_2$ gebildet, welches sich in Krystallen ab-scheidet, wenn man das dickflüssige Liquidum mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisiert.

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid für sich oder in Gegenwart von Natriumacetat auf Benzochinon entsteht in wenig glatter Weise nach Buchka[3] und Sarauw[4] Hydrochinondiacetat. Läfst man aber Essigsäureanhydrid und Chinone in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure aufeinander ein-wirken, so bilden sich in vorzüglicher Ausbeute Triacetate der Oxyhydro-chinone.

So sollen 15 kg Benzochinon[5] allmählich in ein Gemisch von 40—45 kg Essigsäureanhydrid und etwa 1 l konzentrierte Schwefelsäure eingetragen werden. Unter starker Wärmeentwickelung geht das Chinon in Lösung. Die Temperatur wird zweckmäfsig auf 40—50° gehalten. Die Bildung des Tri-acetats verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + 2\begin{matrix}CH_3.CO\diagdown\\ \\CH_3.CO\diagup\end{matrix}\!\!>O = CH_3.COOH + C_6H_3\!\!\begin{matrix}\diagup O.CO.CH_3\\ -O.CO.CH_3\\ \diagdown O.CO.CH_3\end{matrix}.$$

Die Reaktion ist beendet, wenn keine Temperatursteigerung mehr ein-tritt. Die Masse wird in Wasser eingetragen, worauf sich das Triacetat des Oxyhydrochinons als schnell erstarrendes Öl abscheidet. In gleicher Weise ist die Reaktion mit Toluchinon, α- und β-Naphtochinon durchgeführt.

Die Esterifikation der Zuckerarten mittels Essigsäureanhydrids allein nach Schützenberger erfolgt nur langsam. Sie wird sehr beschleunigt, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natrium-acetat oder Chlorzink vornimmt. Aber die beiden Zusätze wirken, wie Tanret[6] gefunden hat, nicht immer übereinstimmend. So werden Di- und Polysac-charide durch Natriumacetat in Ester übergeführt, die durch Verseifung mit Barythydrat leicht das ursprüngliche Kohlehydrat zurückliefern, während sie bei Anwendung von Chlorzink Ester der Glucosen liefern, also gleichzeitig hydrolytisch gespalten werden.

Hinsichtlich der verschiedenen Wirkung von Essigsäureanhydrid in Gegen-wart von Natriumacetat, Schwefelsäure und Chlorzink, sowie des Zusammen-hanges halber auch gleich des Acetylchlorids, sei folgendes mitgeteilt:

---

[1] *B.* 12. 1309. — [2] *B.* 26. 2013. — [3] *B.* 14. 1327.
[4] *Ann. Ch. Ph.* 209. 127. — [5] *D. R.-P.* 101607. — [6] *Cr.* 120. 194.

Kocht man nach ERWIN und KÖNIGS[1] Chinasäure mit 7 Teilen Essigsäureanhydrid, so entsteht als Hauptprodukt ein Triacetylchinid. Erhitzt man dieses, oder erhitzt man Chinasäure direkt mit Essigsäureanhydrid im Einschlufsrohr auf 240°, so bildet sich in guter Ausbeute ein isomeres Triacetylchinid. Nach der LIEBERMANNschen Methode erhält man als Hauptprodukt das erst erwähnte Isomere. Kocht man die Säure mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen geschmolzenen Chlorzinks, so erhält man fast quantitativ Tetraacetylchinasäure, und erhitzt man endlich Chinasäure mit Essigsäureanhydrid 10 Stunden im Einschlufsrohr nur auf 170°, so bildet sich ein Gemenge von Triacetylchinid und Tetraacetylchinasäure.

KILIANI[2] teilt mit, dafs Digitogenin nach der LIEBERMANNschen Methode ein Monoacetylderivat liefert. Zu dem gleichen Produkt gelangt man, wenn man an Stelle des essigsauren Natriums konzentrierte Schwefelsäure benutzt, wogegen die Anwendung von Chlorzink zu amorphen Produkten führt.

Kocht man nach POLIKIER[3] Tartranilid

$$\begin{array}{l} OH.CH.CO.NH.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ OH.CH.CO.NH.C_6H_5 \end{array},$$

welches man durch längeres starkes Erhitzen von weinsaurem Anilin erhält, mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler bis zur beginnenden Braunfärbung, so bildet sich Diacetyltartranilid:

$$\begin{array}{l} CH_3.COO.CH.CO.NH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\;\; | \\ CH_3.COO.CH.CO.NH.C_6H_5 \end{array}.$$

Erhitzt man es im Einschlufsrohr mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf 150°, so erhält man Triacetyltartranilid. Erhitzt man 3 g von ihm mit 5 g Acetylchlorid 2 Stunden im Einschlufsrohr auf 140°, so erhält man Tetraacetyltartranilid:

$$\begin{array}{l} CH_3.COO.CH.CON<^{CO.CH_3}_{C_6H_5} \\ \qquad\qquad\;\; | \\ CH_3.COO.CH.CON<^{C_6H_5}_{CO.CH_3} \end{array}.$$

Wir sehen hieraus, dafs die Einwirkung des Essigsäureanhydrids leichter auf die Hydroxylgruppe als auf die phenylierte Amidogruppe erfolgt.

In manchen Körpern werden die vorhandenen Hydroxylgruppen so leicht durch den Acetylrest ersetzt, dafs man Mühe hat, die Reaktion bei der einen von ihnen festzuhalten. In derartigen Fällen wird man, statt die genannten Verstärkungsmittel zuzusetzen, das Essigsäureanhydrid verdünnen, wozu am besten Eisessig dient. Wie man z. B. mit dem Resorcin $C_6H_4<^{OH}_{OH}$ verfährt, um es in Resorcinmonoacetat $C_6H_4<^{O.OC.CH_3}_{OH}$ überzuführen, erfahren wir aus folgendem:

10 kg Resorcin[4] werden mit einem Gemisch von 2,2 l Essigsäureanhydrid und 1,8 l Eisessig etwa $1^1/_2$ Stunden bei 40° digeriert, darauf wird die Lösung noch 1 Stunde lang bei 45° gehalten. Nunmehr wird das überschüssige Anhydrid durch vorsichtigen Wasserzusatz zerstört und der Eisessig unter

[1] *B.* 22. 1457. — [2] *B.* 24. 342. — [3] *B.* 24. 2960. — [4] *D. R.-P.* 103857.

vermindertem Druck und im Kohlensäurestrom vollständig abdestilliert. Im Rückstand befindet sich dann reines Resorcinmonoacetat. Selbst bei einem starken Überschufs von Anhydrid bildet sich unter 45° kein Diacetat. Nimmt man aber nur die theoretische Menge, so bleibt etwas Resorcin unverändert.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung V. Meyers,[1] wonach sich schwache Amidosäuren gegenüber Essigsäureanhydrid in der Art verhalten, als ob die Hydroxylgruppe ihrer Karboxylgruppe die eines Alkohols oder Phenols und nicht die einer Säure wäre. An den Amidosäuren selbst kann man allerdings den Versuch nicht anstellen, weil sich deren Amidogruppen acetylieren würden. Kocht man jedoch z. B. p-Dimethylamidobenzoesäure $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{COOH}$ mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid, so erhält man das gut krystallisierende Acetat $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{COO.CO.CH_3}$.

b) Für Amidogruppen.

Wir wollen hier als ersten einen komplizierteren Fall wählen.

Amidoguanidin verbindet sich bekanntlich mit Aldehyden, und so hat Wolff[2] Verbindungen von ihm mit Zuckerarten, welche Aldehydgruppen enthalten, dargestellt, die dann ihrerseits acetylierbar sind. Die Acetylierung des Dextrose-Amidoguanidins führte er in der Art aus, dafs er in einen Zweiliterkolben mit weitem Luftkühler 1 Teil Natriumacetat (30 g) mit 1 Teil Dextrose-Amidoguanidinnitrat innig gemengt gab und $2^1/_2$ Teile Essigsäureanhydrid, das vorher bis nahe zum Sieden erhitzt war, darauf gofs, wobei möglichst alles zu benetzen gesucht wurde. Es entsteht eine heftige Reaktion, die ohne äufsere Wärmezufuhr zu Ende geht. Wenn sich die Flüssigkeit auf etwa 70° abgekühlt hat, wird sie in das 2—3fache Volum reines Benzol gegossen. Der entstandene Acetylester löst sich mit Hilfe der gebildeten Essigsäure und ihres Anhydrids vollständig auf. In kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen, den man nach 12stündigem Stehen absaugt und mit Benzol auswäscht. Was auf dem Filter bleibt, ist nahezu die gesamte Menge des essigsauren und des gebildeten salpetersauren Natriums. Hierbei sei erwähnt, dafs Natriumacetat in kochendem, Essigsäure bezw. Anhydrid enthaltenden Benzol leicht löslich ist und daraus beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln fast vollständig wieder abgeschieden wird. Aus dem Filtrat scheidet man durch das dreifache Volum Ligroin den neuen Körper ab. Er fällt fast vollständig als zähes, schwach gelblich gefärbtes Öl aus, das man durch sorgfältiges Decantiren von der Flüssigkeit trennt, in wenig Wasser löst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um die anhaftenden Kohlenwasserstoffe zu verjagen. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen, und seine Untersuchung ergab, dafs aufser der Acetylierung der Zuckerhydroxyle eine Hydroxylgruppe unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in den Guanidinkomplex eingetreten ist:

$$HN{:}C<^{NH.N:R}_{NH_2} + (CH_3.CO)_2O = HN{:}C<^{NH.N:R}_{NH.CO.CH_3} + CH_3.CO_2H.$$

$$HN{:}C<^{NH.N:R}_{NH.CO.CH_3} = \begin{matrix} HN.C{:}N.N{:}R \\ | \quad | \\ N{:}C.CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

[1] *B.* 26. 1365. — [2] *B.* 27. 972.

Eisessig und Essigsäure.

Fälle, in denen schon Eisessig oder sogar Essigsäure zum Acetylieren genügen, mögen häufiger sein, als man glaubt. Ersterer mag namentlich öfters, wenn man von Salzen statt von freien Amidosäuren ausgeht, diesem Zwecke dienen können, und letztere bei empfindlichen Substanzen angebracht sein.

Nietzky[1] konstatierte bereits, dafs Sulfanilsäure sich nicht als solche, sondern nur in Form ihrer Salze acetylieren lasse. Dieses geht dann allerdings besonders leicht vor sich, wie Hoffmann[2] fand, denn hierzu genügt nun schon Eisessig:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3Na} + CH_3.COOH = C_6H_4{<}^{NH.CO.CH_3}_{SO_3Na} + H_2O.$$

Man erhält hierzu gleiche Teile sulfanilsaures Natrium und Eisessig während 6—8 Stunden im Sieden. Darauf wird die überschüssige Essigsäure möglichst abdestilliert und der Rückstand in möglichst wenig, nämlich circa der Hälfte seines Gewichtes, an heifsem Wasser gelöst. Das Filtrat hiervon wird in der Kälte mit 98—99prozentigem Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Er ist reines acetsulfanilsaures Natrium.

Acetanilid und die Acettoluide sind immer durch Einwirkung von Eisessig, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf die entsprechenden Amine hergestellt worden. Es war üblich, die Säure in der wasserfreiesten Form anzuwenden, weil der Gleichung zufolge ja die Reaktion von der Ausscheidung des Wassers abhängig ist:

$$C_6H_5.NH_2 + CH_3.COOH = C_6H_5.NH.CO.CH_3 + H_2O.$$

Man hat deshalb angenommen, dafs die Gegenwart des Wassers vermieden werden müsse, und die allgemeine Erfahrung spricht ja auch dafür. Selbst nach zehnstündigem Sieden von Anilin mit Eisessig unter Rückflufs ist noch ein Teil nicht in Acetanilid verwandeltes Anilin vorhanden.

Dann hat man im Jahre 1897[3] gefunden, dafs wenn man Anilin und die Toluidine unter Druck mit Essigsäure, die nur 50 oder 33 prozentig ist, erhitzt, Acetanilid bezw. die Acettoluide gebildet werden.

Werden Anilinöl und 50prozentige Essigsäure miteinander bis zum Eintritt einer klaren Lösung gemischt, wobei man etwa 30 % Essigsäure mehr, als die Theorie verlangt, anwendet, und in einem Autoclaven 30 Stunden auf ungefähr 150—160° erhitzt, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer mit verdünnter Essigsäure gemischten Acetanilidmasse erstarrt. Bei der Destillation gehen zuerst Wasser und Essigsäure und hernach das Acetanilid über. Auch kann man die Essigsäure durch Natronlauge abstumpfen und das abfiltrierte Acetanilid durch Umkrystallisieren reinigen.

Thioessigsäure.

Pawlewski[4] verdanken wir die Einführung der Thioessigsäure als Acetylierungsmittel. Veranlassung zu ihrer Verwendung gab ihm die vielbestätigte

[1] *B.* 17. 707. — [2] *D. R.-P.* 92796. — [3] *D. R.-P.* 98070. — [4] *B.* 31. 661 (1898).

Thatsache, dafs passivere Gruppen sich öfters leichter abspalten, als ihnen ähnliche aktive. Die Entwickelung von Schwefelwasserstoff bei seiner Acylierungsmethode an Stelle von Wasser ist sicher die Ursache der günstigen Erfolge seiner Methode. Die Reaktion verläuft fast momentan, man erhält so gut wie reine Produkte und die Ausbeuten sind der Gleichung:

$$R.NH_2 + CH_3.CO.SH = R.NH.CO.CH_3 + H_2S$$

gemäfs fast theoretische.

Acetanilid, $C_6H_5.NH.C_2H_3O$, erhält man z. B. bei der Einwirkung von Essigsäure auf Anilin, wie wir vorangehend hörten, ziemlich schwer; man mufs hierbei einen grofsen Überschufs von Essigsäure anwenden und die Körper durch 1—2 Tage im Sieden erhalten, oder man mufs unter Druck arbeiten. Die Thioessigsäure wirkt dagegen auf Anilin sogleich ein. Nach dem Zusammenbringen beider Flüssigkeiten erwärmt sich die Mischung, es entweicht reichlich Schwefelwasserstoff und alsbald erstarrt alles zu einer weifsen krystallinischen Masse. Das zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Reaktionsprodukt schmilzt bei 115—116° und ist chemisch rein.

Nitro-m-Acetanilid, $m\text{-}NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Metanitranilin wurde mit Thioessigsäure übergossen und bis zur Lösung des Nitranilins und zum Aufwallen der Masse erhitzt. Aus der noch heifsen Flüssigkeit schlägt Wasser das Reaktionsprodukt in mehr als 95 % der theoretischen Ausbeute nieder. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 154—156°.

Acetanthranilsäure. Die Anthranilsäure $C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{COOH\ (2)}$ wird durch Essigsäure fast gar nicht acetyliert, jedoch sehr leicht mittels Thioessigsäure. Nach dem Übergiefsen der Anthranilsäure mit Thioessigsäure erwärmt sich die Mischung, wallt auf und erstarrt plötzlich zu einer weifsen, ziemlich reinen Masse. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Blättchen der reinen Acetylverbindung $C_6H_4<^{NH.C_2H_3O}_{COOH}$, welche bei 184—186° schmelzen.

Acetylchlorid (Bromacetylbromid).

Acetylchlorid ist als Mittel zur Einführung des Acetylrestes nicht sehr beliebt. Dafs es für die Einführung zahlreicher Acetylgruppen in einen Körper recht brauchbar ist, haben wir bereits beim Tetracetyltartranilid erfahren.

Wenn man es verdünnt, kann man aber mit ihm zu Monoacetylderivaten selbst von Körpern kommen, die sonst sehr zur Diacetylierung neigen. Um mittels Acetylchlorid zu dem schon erwähnten Monoacetylresorcin zu kommen, werden 5 kg Resorcin[1] in 7,5 kg Eisessig gelöst und bei 25° mit 3,5 l Acetylchlorid behandelt, wobei gut gekühlt werden mufs. Zum Schlufs erwärmt man noch 1 Stunde auf 40°. Dann zerstört man den Überschufs des Acetylchlorids durch vorsichtigen Wasserzusatz und destilliert den Essig unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrome ab. Der Rückstand ist reines Monoacetylresorcin. Beim Steigern der Temperatur bildet sich Diacetylresorcin.

---

[1] *D. R.-P.* 103857.

BISCHOFF[1] löste Malanil in Benzol, kochte mit einer molekularen Menge Acetylchlorid am Rückflufskühler und kam so zum Acetäpfelsäureanilid.

Wenn die Darstellung freier Oxysäuren aus ihren Salzen Schwierigkeiten macht, so kann man auch hier die Salze direkt zum Acetylieren verwenden. So setzte ASCHAN[2] zum Calciumsalz der Dioxyhexahydrobenzoesäure, bei welcher dieser Fall vorliegt, überschüssiges Acetylchlorid, und zur Einleitung der Reaktion, die sonst ausbleibt, einige Tropfen Wasser. Nach wenigen Minuten ist unter Selbsterwärmung eine fast klare Lösung entstanden, die auf dem Wasserbade eingedampft und hernach mit etwas Wasser verrrieben zu Krystallen der Diacetyldioxyhexahydrobenzoesäure erstarrt.

Es erscheint mir sehr wahrscheinlich, dafs auch in sonstigen Acetylierungsfällen das Acetylchlorid sich brauchbarer erweisen wird, als im allgemeinen angenommen wird, wenn auch diese Annahme infolge der bisherigen seltenen Verwendung des Acetylchlorids für den vorliegenden Zweck erst weitere Stützen erhalten mufs. Einem Patent[3] zufolge soll man 19 kg Äthoxyamidocymol $\begin{matrix}(1)\,CH_3\\(6)\,NH_2\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O.C_2H_5\,(3)\\C_3H_7\quad(4)\end{matrix}$ oder die entsprechende Menge des Zinndoppelsalzes in Toluollösung mit 11,5 kg Chloracetylchlorid unter Rückflufs so lange digerieren, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Beim Erkalten scheidet sich die Chlorverbindung nahezu quantitativ aus. In gleicher Weise gelingt die Reaktion mit Bromacetylbromid, von dem man aber 20 kg anwenden mufs, man kommt zum Äthoxybromacetylcymidin $\begin{matrix}(1)\,CH_3\\(6)\,BrCH_2.CO.HN\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O.C_2H_5\,(3)\\C_3H_7\quad(4)\end{matrix}$.

Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen.

Die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen aus der Elementaranalyse berechnen zu wollen, macht oft Schwierigkeiten, da die Mono-, Di-, Trisubstitutionsprodukte hochmolekularer Körper nur sehr geringe Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung zeigen. Deshalb verseift man lieber solche Acetylverbindungen und bestimmt die Menge der abgeschiedenen Essigsäure, indem man sie nach Zusatz von Phosphorsäure — Schwefelsäure kann mit der vorhandenen organischen Substanz schweflige Säure liefern — abdestilliert und das Destillat titriert.

Benzoylieren.

Zum Benzoylieren dienen Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid, welche beide in Äther löslich sind.

Benzoylchlorid.

a) Für Hydroxylgruppen.

VICTOR MEYER[4] macht darauf aufmerksam, dafs das Benzoylchlorid des Handels häufig Chlorbenzoylchlorid enthält, was zur Bildung chlorhaltiger

---

[1] *B.* 24. 2007. — [2] *Ann.* 271. 283. — [3] *D. R.-P.* 71159.
[4] *B.* 24. 4251.

Derivate Veranlassung giebt, und dafs ihm oft Benzaldehyd[1] beigemengt ist, was wegen dessen grofser Reaktionsfähigkeit ebenso störend sein kann.

Der erste, der Benzoylchlorid im Sinne seiner heutigen Verwendung benutzt hat, ist Berthelot[2] im Jahre 1871 gewesen. Er sagt in der Beziehung, dafs das Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$ von kaltem und auch lauwarmem Wasser nur langsam zersetzt werde. Wenn aber das Wasser Alkohol enthält, bildet sich sofort Benzoesäureester, so dafs diese Reaktion zu seinem Nachweis dienen kann, denn selbst bei einem Gehalt des Wassers an Alkohol von 0,1 % läfst sich der Geruch des Esters noch deutlich wahrnehmen. Auch liefere das Benzoylchlorid mit verdünntem Ammoniak Benzamid statt benzoesauren Ammoniums.

Körper zu benzoylieren, um womöglich gut krystallisierende Derivate zu erhalten, hat im Jahre 1884 Schotten[3] als erster versucht, indem er Benzoylpiperidin aus Piperidin und Benzoylchlorid in Gegenwart der dem entstehenden Quantum Salzsäure äquivalenten Menge Natronlauge bereitete.

Baumann[4] hat dann die Methode systematisch ausgebildet und empfiehlt, etwa nach folgendem Beispiel zu arbeiten: 5 g Traubenzucker, in 15 g Wasser gelöst, wurden mit 210 ccm Natronlauge von 10 % vermischt und 30 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Nachdem bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid geschüttelt war, hatten sich 13 g Ester (hauptsächlich Tetrabenzoyltraubenzucker) gebildet.

Die Überführung des Glycerins nach dieser Methode ins Benzoat ist, falls der Gehalt der Flüssigkeit unter 2 % von ihm beträgt, eine so vollkommene, dafs Diez[5] darauf eine zuverlässige quantitative Methode zu seiner Bestimmung hat basieren können.

Nach Panormow[6] ist zur möglichst vollständigen Benzoylierung der Kohlenhydrate eine stärkere Natronlauge, als die von Baumann empfohlene, zu verwenden. Er erhielt bei Anwendung von 6 Teilen Benzoylchlorid und 48 Teilen Natronlauge von 18—20 % auf 1 Teil Kohlenhydrat bezw. Alkohol z. B. Pentabenzoyldextrose, Dibenzoylglykogen, Hexabenzoylmannit.

Dem entspricht auch die Mitteilung Baischs,[7] dafs, wenn man aus normalem Harn die Kohlenhydrate als Benzoylverbindungen abscheiden will, man auf je 1 l desselben 400 ccm Natronlauge und 40 ccm Benzoylchlorid verbrauchen mufs. Nur so erhält man sie in gut filtrierbarer Form, während sie bei Anwendung von nur 320 ccm Natronlauge noch klebrig und kaum filtrierbar ausfallen.

Doch halte ich es für aussichtsreicher, nunmehr mit Harnen, um aus ihnen Körper in Form von acylierten Produkten auszuscheiden, so zu verfahren, dafs man sie auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne dampft und den Rückstand mit reichlichem Pyridin extrahiert. Nachdem man den Pyridinextrakt durch zugegebenes Natriumsulfat dann völlig entwässert hat, verfährt man mit ihm nach Einhorns Methode. Es werden wohl eine ganze Anzahl Körper, die nur in sehr geringer Menge im Harn vorkommen, auf diesem Wege isolierbar sein, namentlich wenn man Phosgengas zufügt, und so mit Säuren aller Art versuchen kann, zu krystallinischen Verbindungen zu kommen.

---

[1] *B.* 25. 209. — [2] *Cr.* 73. 493. — [3] *B.* 17. 2445. — [4] *B.* 19. 3219.
[5] *Z.* 11. 472. — [6] *B.* 24. R. 971. — [7] *Z.* 18. 200.

PECHMANN[1] löste 20 g Acetessigester in 30 ccm Wasser und 35 ccm 15prozentiger Natronlauge und schüttelte unter Kühlung mit kaltem Wasser siebenmal mit je 10 g Benzoylchlorid und 30 ccm Natronlauge jedesmal so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Temperatur stieg während der Operation, die etwa 1 Stunde in Anspruch nahm, nicht über 25°. Die Untersuchung ergab die Bildung von Benzoylacetessigester und Dibenzoylacetessigester zu etwa gleichen Teilen.

Wir haben im vorangehenden schon erfahren, dafs für Körper dieser Art die von CLAISEN empfohlene Verwendung des Natriumäthylats weit vorteilhafter ist.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumverbindungen von Diketonen und sonstige Natriumverbindungen wird man ebenfalls Benzoyl in die betreffenden Körper einführen können, so z. B. das Benzoylaceton, weil es eine Natriumverbindung liefert, weiter benzoylieren können. CLAISEN,[2] der auch diese Reaktion sehr genau untersucht hat, hat ursprünglich auf in Äther suspendiertes Kalium- oder Natriumbenzoylaceton Benzoylchlorid wirken lassen, aber die Ausbeute ist sehr schlecht, weil das entstehende benzoylierte Benzoylaceton (Dibenzoylacetylmethan) ebenfalls eine Natriumverbindung giebt, die nun ihrerseits durch das Benzoylchlorid weiter benzoyliert wird. Aus theoretischen Gründen, die wir hier nicht wiedergeben wollen, mufs es daher besser sein, das anzuwendende Benzoylchlorid nur portionsweise zuzugeben. Aufserdem bewährte sich die Verwendung alkoholischer Lösungen.

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>CH.Na + Cl.CO.C_6H_5 = \begin{matrix} CH_3.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>CH.CO.C_6H_5 + NaCl.$$

Es wurde eine Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol bereitet, und in 50 ccm dieser Lösung wurden 16,2 g Benzoylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ gelöst. Darauf wurden unter Eiskühlung 7 g Benzoylchlorid zugegeben, und das Ganze blieb 2 Stunden in Eis und 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Wieder ward auf 0° abgekühlt und wurden neue 25 ccm Natriumäthylat und 3,5 g Benzoylchlorid zugefügt. Das wurde dann nach 4 Stunden in gleicher Weise mit 12,5 ccm Natriumäthylat und 1,8 g Benzoylchlorid und schliefslich mit 6,2 ccm und 0,9 g wiederholt. Die rötlichgelbe Mischung war nun nach 12 Stunden zu einem Brei von Natriumdibenzoylacetylmethan $NaC\begin{cases} CO.CH_3 \\ CO.C_6H_5 \\ CO.C_6H_5 \end{cases}$ erstarrt. Wasser löst das Salz unter Zurücklassung von etwas Benzoeester. Aus der Lösung wurde die neue Verbindung durch Eisessig als Öl gefällt, dessen Überführung in Krystalle noch ziemlich mühevoll war.

Manche Körper werden sich auch ohne Anwendung von Natronlauge durch Benzoylchlorid in ihre Benzoylverbindungen überführen lassen. So kommt man nach KNORR[3] zum Benzoylmorpholin besser als nach der BAUMANN-SCHOTTENschen Methode, indem man eine Lösung von 18 Teilen wasserfreiem Morpholin in der zehnfachen Menge trocknem Äther mit 14 Teilen Benzoylchlorid, welche ihrerseits in 10 Teilen Äther gelöst sind, versetzt. Das sofort ausfallende salzsaure Morpholin wird abfiltrirt, und die eingedunstete Ätherlösung hinterläfst das Benzoylmorpholin:

---

[1] *B.* 25. 1145. — [2] *Ann.* 291. 53. — [3] *Ann.* 301. 7.

$$O\left\langle\begin{matrix}CH_2\ CH_2\\ \\ CH_2\ CH_2\end{matrix}\right\rangle N.CO.C_6H_5$$

in gut ausgebildeten Prismen.

CIAMICIAN und SILBER erwärmten zur Darstellung von Benzophloroglucinmethylester 3 g in 30 ccm Benzol gelösten Phloroglucinmethylester mit 2,5 g Benzoylchlorid und 2 g granuliertem Chlorzink im Ölbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der halbfeste Rückstand einige Male mit Wasser und Natriumkarbonat ausgezogen und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Auch kann es nötig werden, im Einschlufsrohr zu arbeiten. So erhitzten GRÄBE und PHILIPPS[1] Oxyanthrachinolin mit der 3—4 fachen Menge Benzoylchlorid einige Stunden auf 150°. Die entstandene Masse wurde erst mit Wasser ausgekocht und dann kalt mit verdünnter Natronlauge digeriert und ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt war. Durch Lösen des Rückstandes in Benzol und Fällen mit Ligroin erhielten sie Benzoyloxyanthrachinolin.

b) Für Amidogruppen.

SENFTER und TAFEL[2] behandelten γ-Amidovaleriansäure in konzentriert wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid und Alkali und befreiten die angesäuerte Lösung durch Ausschütteln mit Äther von Benzoesäure. Aus der sauren Lösung schied sich im Laufe von 12 Stunden die krystallisierte Benzoylamidovaleriansäure ab.

BAMBERGER und WILLIAMSON[3] stellten gröfsere Mengen von Benzoyldekahydrochinolin $C_9H_6N.CO.C_6H_5$, das früher kaum zu erhalten gelungen war, so dar, dafs sie 6 g Dekahydrochinolin in einer Lösung von 2,5 g Kali in 10 g Wasser suspendierten und mit 15 g Äther vermischten. Dazu giebt man langsam unter Eiskühlung eine Lösung von 6 g Benzoylchlorid in der gleichen Menge Äther. Nach zweistündigem Stehen bei 0° wird bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches mit verdünnter Lauge durchgeschüttelt. Dann hebt man die ätherische Schicht ab, wäscht sie successive mit Wasser, verdünnter Säure und wieder mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium, entfernt das Lösungsmittel, und es hinterbleiben 10 g des krystallisierten Benzoyldekahydrochinolins.

Nach PINNER[4] erfordert die Überführung des Nikotins ins Benzoylmetanikotin einen gröfseren Überschufs von Benzoylchlorid, sonst erhält man nichts als schwarzes Pech. Man fügt zu in einem langhalsigen geräumigen Kolben befindlichem Nikotin die doppelte Gewichtsmenge Benzoylchlorid und erhitzt die Masse über freiem Feuer. Bei etwa dem Kochpunkte des Benzoylchlorids tritt in der inzwischen tiefschwarz gewordenen Flüssigkeit unter Entweichen von Salzsäuredämpfen ein Aufschäumen ein. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man noch 15 Minuten, so dafs die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt, läfst dann erkalten, übergiefst das Produkt zur Entfernung des Benzoylchlorids mit Äther und fügt zu der dicken schwarzen teerähnlichen Masse

---

[1] *Ann.* 276. 26. — [2] *B.* 27. 2313. — [3] *B.* 27. 1469. — [4] *B.* 27. 1057.

etwa 15prozentige Salzsäure. In ihr löst sich das Benzoylmetanikotin, das man durch fraktionirtes Ausfällen mit Alkali reinigt, indem anfangs die teerigen Verunreinigungen ausfallen.

Benzidin $\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{array}$ und ähnliche Diamine pflegen sogleich zwei Acetyl- oder Benzoylreste u. s. w. aufzunehmen. Man erhält aber Monobenzoylbenzidin,[1] wenn man z. B. 10 kg Benzidin in 400 Liter Toluol unter Erwärmen am Rückflufskühler löst und bei 100° mit 7 kg Benzoylchlorid versetzt. Nach etwa drei Stunden ist die Reaktion beendet, und man destilliert das Toluol ab. Aus dem Rückstande entfernt man durch Waschen mit verdünnter Salzsäure unangegriffenes Benzidin, durch hierauf folgendes Waschen mit verdünntem Ammoniak etwaige Benzoesäure. Darauf löst man in Alkohol, der ein ganz wenig Dibenzoylbenzidin ungelöst läfst, während die Monoverbindung hernach aus ihm auskrystallisiert.

Nitrobenzoylchlorid.

Als MEYER und ALTSCHUL den Trichloräthylalkohol aus einem durch fraktionierte Destillation nicht weiter zerlegbarem Gemisch mittelst Benzoylchlorids nach BAUMANNscher Methode abzuscheiden versuchten, kamen sie nur zu einem Öl. Als sie aber an Stelle des einfachen Chlorids Metanitrobenzoylchlorid nahmen, kamen sie zu dem prächtig krystallisierenden Metanitrobenzoylester des Trichloräthylalkohols $C_6H_4{<}^{NO_2}_{COO.H_2Cl_3C_2}$.

Benzoesäureanhydrid.

Nach Art des Essigsäureanhydrids kann auch Benzoesäureanhydrid, und zwar dieses häufig in sehr vorteilhafter Weise als acylierendes Mittel Verwendung finden, zumal es sich in flüssigen Basen öfters ohne weiteres auflöst.

Während die Synthesen der Hippursäure aus amidoessigsauren Substanzen und Benzoylchlorid, oder aus Chloressigsäure und Benzamid nur theoretisches Interesse haben, weil die Ausbeuten zu gering sind, gelingt nach CURTIUS[2] die Benzoylierung der Amidoessigsäure

$$2\,CH_2{<}^{NH_2}_{COOH} + \begin{array}{l} C_6H_5-CO \\ C_6H_5-CO \end{array}{>}O = 2\,CH_2{<}^{NH.CO.C_6H_5}_{COOH} + H_2O$$

mit Benzoesäureanhydrid in vorzügliche Ausbeute ergebender Weise. Um auf diesem Wege Hippursäure darzustellen, wird fein gepulverte Amidoessigsäure in überschüssiges erhitztes Benzoesäureanhydrid allmählig eingetragen und so lange im Ölbad erwärmt, bis die Masse sich rot färbt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Alkali neutralisiert, angesäuert und einige Tage stehen gelassen, um eine vollständigere Ausscheidung zu erzielen. Der Niederschlag wird abfiltriert und in kochendem Wasser durch Tierkohle entfärbt. Man konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kry-

---

[1] *D. R.-P.* 60332. — [2] *B.* 17. 1663.

stallisation, und trennt die Hippursäure von der Benzoesäure durch Waschen mit Ligroin (siehe Seite 12).

In gleicher Weise läfst sich Amidoessigester, in welcher flüssigen Verbindung sich das Anhydrid löst, in Benzoylamidoester überführen.

Bichler[1] erhielt, als er in der flüssigen Base Phentetrahydrodimethylmiazin $C_{10}H_{14}N_2$ Benzoesäureanhydrid im Überschufs löste,

N.CO.C_6H_5
CH.CH_3
N.CO.C_6H_5 ,
CH.CH_3

und das sich von selbst erwärmende Reaktionsgemisch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmte, eine nach dem Erkalten erstarrende Masse, aus der er mit Soda die Benzoesäure und ihr Anhydrid entfernte, worauf das Umkrystallisieren des Rückstandes aus Ligroin das Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmiazin lieferte.

Keller[2] erhitzte Phenylorthophenylenguanidin mit seinem 5fachen Gewicht Benzoesäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden auf 130—140°. Nach dem Auskochen mit Sodalösung hinterblieb ein Rückstand, der sich, aus Alkohol umkrystallisiert, als das dibenzoylierte Derivat $C_{13}H_9N_3(C_7H_5O)_2$ erwies.

Likiernik[3] führte das Lupeol in seine Benzoylverbindung (nachdem sich die Substanz beim Erhitzen im offenen Kölbchen mit Benzoesäureanhydrid braun färbte, wobei sich sehr viel Anhydrid verflüchtigte) mit gutem Erfolge so über, dafs er die Substanz mit dem Anhydrid im Einschlufsrohr einige Stunden auf 190° erhitzte.

Benzolsulfochlorid.

Das Chlorid der Benzolsulfosäure $C_6H_5—SO_2.Cl$, welches man auch Phenylsulfochlorid nennen kann, ist von Hinsberg,[4] auf Veranlassung von Baumann, auf seine Brauchbarkeit nach Art des Benzoylchlorids untersucht worden, und es zeigte sich, dafs es wie dieses mit gröfster Leichtigkeit in Gegenwart von Wasser und Alkali Säureester und Säureamide bildet. Ja, seine Tendenz zur Bildung von Estern und Amiden ist so grofs, dafs dieselben sogar in Gegenwart von siedender Kalilauge entstehen. Dabei ist von Interesse, dafs man mit seiner Hilfe primäre, sekundäre und tertiäre Basen neben einander nachweisen bezw. trennen kann.

Auf tertiäre Basen ist Phenylsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali ohne Einwirkung.

Auf sekundäres Amin reagiert Phenylsulfochlorid unter der Mitwirkung der Kalilauge, indem in Alkali und Säuren unlösliche feste oder ölige Phenylsulfonamide entstehen.

Auf primäre Aminbasen sowohl der Fettreihe als der aromatischen Reihe reagiert Benzolsulfochlorid stets unter Bildung von Sulfonamiden, welche in

---

[1] *B.* 26. 1385. — [2] *B.* 24. 2502. — [3] *Z. F.* 15. 418.
[4] *B.* 23. 2962 u. *Ann.* 265. 178.

der im Überschufs vorhandenen Kalilauge sehr leicht löslich sind, da das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch die Nähe der Phenylsulfongruppe stark saure Eigenschaften erhält. Hier beeinflufst also die Nachbarschaft eines Atomkomplexes das Verhalten einer ganzen Gruppe von Körpern.

Auf dieses verschiedene Verhalten läfst sich nun folgender einfache Nachweis für die Konstitution einer Stickstoffbase gründen. Man schüttelt das zu untersuchende Produkt (es genügen einige Centigramm) mit mäfsig starker Kalilauge und mit Phenylsulfochlorid ($1^1/_2$ — 2 fache theoretische Menge). Nach 2—3 Minuten langem Schütteln ist die gröfste Menge des Sulfochlorids verschwunden. Man erwärmt nun, bis der Geruch des Chlorids nicht mehr wahrnehmbar ist, wobei man Sorge trägt, dafs die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Tertiäre Basen sind nach vollendeter Reaktion unverändert geblieben; sekundäre Basen geben feste oder dickflüssige Phenylsulfonamide, welche in Säuren und Kalilauge unlöslich sind. Primäre Basen dagegen liefern eine völlig klare Lösung, welche beim Versetzen mit Salzsäure das Phenylsulfonamid sofort, meistens in fester, krystallisierter Form, fallen läfst.

Ebenso einfach gestaltet sich die Trennung des Gemenges einer primären, sekundären und tertiären Base. Man behandelt ein solches Gemenge in der eben angegebenen Weise mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge. Ist man nicht sicher, beim ersten Male genügend Sulfochlorid zugesetzt zu haben, so wiederholt man die Reaktion, indem man nochmals mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge schüttelt. Wenn die vorhandene tertiäre Base mit Wasserdampf flüchtig ist, kann dieselbe nach Vollendung der Reaktion sofort im Dampfstrom übergetrieben werden, nachdem die überschüssige Kalilauge nahezu neutralisiert worden ist.

Im Rückstande trennt man das in Kalilauge unlösliche Phenylsulfonamid der sekundären Base von dem alkalilöslichen Sulfonamid der primären Base durch Filtration und fällt schliefslich das alkalische Filtrat mit Salzsäure.

Wenn die tertiäre Base nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, wird das Reaktionsprodukt zunächst mit Äther ausgeschüttelt und in dem ätherischen Extrakte die tertiäre Base von dem Phenylsulfonamid der sekundären Base durch verdünnte Salzsäure getrennt. Die mit Äther extrahierte alkalische Flüssigkeit läfst nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Phenylsulfonamid der primären Base fallen.

Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 150—160^0 wird aus den Phenylsulfonamiden unter Bildung von Phenylsulfosäure leicht die ursprüngliche Aminbase regeneriert.

Die Amidosäuren der aromatischen Reihe reagieren nach Hinsberg glatt mit dem Phenylsulfochlorid, aber Diphenylamin und ähnliche schwache Basen reagieren nicht mit dem Chlorid und Kalilauge.

Auch Hedin,[1] der Verbindungen des Sulfochlorids mit aliphatischen Amidosäuren darstellte, verfuhr stets so, dafs er die betreffende Amidosäure in Kalilauge löste und unter Erwärmen und Umschütteln allmählich eine äquivalente Menge von Chlorid abwechselnd mit Kalilauge zusetzte, so dafs die Lösung immer stark alkalisch reagierte. Nachdem alles Chlorid gelöst war, hat er erkalten lassen, wenn nötig filtriert und eine starke Säure zugesetzt.

---

[1] *B.* 23. 3197.

In den meisten Fällen scheidet sich dann ein reichlicher Niederschlag der Benzolsulfoverbindung ab. Fast alle von ihm erhaltenen Körper sind in Wasser schwer löslich und können daher leicht gereinigt werden. Er hat z. B. so die betreffende Verbindung des Alanins (Amidopropionsäure), Leucins (Amidocapronsäure) u. s. w. dargestellt.

SCHOTTEN und SCHLÖMANN[1] stellten das Benzolsulfopiperidin $C_5H_{10}N.SO_2C_6H_5$ durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid $C_5H_5SO_2Cl$ auf Piperidin ebenfalls in Gegenwart wässeriger Alkalilauge dar. Die Ausbeute an diesem unzersetzt flüchtigen Präparat beträgt $90\,^0/_0$ der Theorie.

Toluolsulfochlorid.

HEDIN[2] hat sich auch überzeugt, dafs Toluolparasulfochlorid dem Benzolsulfochlorid entsprechende Verbindungen liefert, womit die Möglichkeit, die Sulfochloridreaktion nach den verschiedensten Richtungen auszubauen, dargelegt ist.

Formylieren.

Der Rest der Ameisensäure kann ebenfalls zum Acylieren dienen, wofür wir schon beim Pyridinverfahren eine Methode kennen lernten.

So kamen FISCHER und HEPP[3] zum Diformyldiamidophenazin durch mehrstündiges Kochen der Base mit konzentrierter Ameisensäure und trockenem ameisensaurem Natrium. Auch im Grofsen[4] wird nach diesem Verfahren gearbeitet.

Schmilzt man nämlich 50 kg salzsauren p-Amidophenoläthyläther mit 20 kg getrocknetem ameisensaurem Natrium und etwa 5 kg Ameisensäure am Rückflufskühler zusammen, und zieht die Schmelze sodann mit siedendem Wasser aus, so krystallisiert hernach aus diesem der entstandene Formylamidophenoläthyläther aus, während alles andere in Lösung bleibt.

Laktylieren.

Wir erfuhren soeben, dafs das Formylderivat des p-Amidophenoläthyläther (dessen Acetylverbindung bekanntlich das Phenacetin ist), wasserlöslich ist, während die früher kennen gelernten Acetyl- und Benzoylderivate im grofsen ganzen alle in Wasser unlöslich sind. Wenn es sich nun um Gewinnung eines Körpers aus einem sonst unentwirrbaren Gemisch, das im Wasser unlöslich ist, handelt, mögen solche wasserlöslichen Acylderivate von ganz besonderem Werte sein. Wie die sich anschliefsenden Mitteilungen lehren, liefert auch die Milchsäure solche Abkömmlinge.

Z. B. erhitzt man zur Herstellung des Laktmethylanilids[5] 16 kg Milchsäureanhydrid mit 22 kg Methylanilin während 5—10 Stunden im offenen Gefäfse auf 180°. Durch die teilweise erkaltete Schmelze wird zur Entfernung

---

[1] *B.* 24. 3689. — [2] *B.* 23. 3198. — [3] *B.* 23. 842. — [4] *D. R.-P.* 49075.
[5] *D. R.-P.* 70250.

des überschüssigen Methylanilins Wasserdampf geblasen, und das zurückbleibende Öl wird in möglichst wenig kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gelöst. Aus dem Filtrat schiefst das Laktmethylanilid

$$CH_3-CH.OH-COOH + C_6H_5-N<^{H}_{CH_3} = C_6H_5-N<^{OC-HO.HC-H_3C}_{CH_3} + H_2O$$

in Krystallen an, die leicht in Wasser, Chloroform, Benzol, Alkohol, sehr schwer in kaltem Ligroin löslich sind.

Man erhitzt weiter z. B. 10 kg milchsaures p-Phenetidin in einem emaillierten Kessel allmählich auf 180°, und erhält diese Temperatur unter Umrühren so lange, als noch Wasserabspaltung bemerkbar ist. Die auf etwa 100° erkaltete Masse wird in 200 Liter Wasser eingetragen und bis zur Lösung unter Tierkohlezusatz gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich das leicht in heifsem Wasser, heifsem Benzol, Alkohol, schwer in Äther und Ligroin lösliche Laktparaphenetidid

$$C_6H_4<^{O.C_2H_5\,(1)}_{NH_2\,(4)} + CH_3-CH.OH-COOH = C_6H_4<^{O.C_2H_5}_{N<^{H}_{OC-HO.HC-H_3C}} + H_2O$$

ab.

Zum Laktylparaamidophenol kommt man ebenfalls so, dafs man p-Amidophenol und Milchsäure im molekularen Verhältnis[1] auf ca. 170° bis zur beendigten Wasserabspaltung erhitzt, und sodann das Schmelzprodukt unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

Allgemeines über die Darstellung diacylierter Verbindungen aus Amiden.

Man fand bis vor nicht langer Zeit in den Lehrbüchern zumeist die Angabe, dafs bei Einwirkung von Säurechloriden oder Anhydriden auf Anilin und verwandte Substanzen, nur eines der beiden typischen Wasserstoffatome durch Säureradikale direkt ersetzbar sei, doch hat Kay[2] im Jahre 1893 gezeigt, dafs das nicht richtig ist.

Zwar entsteht Diacetanilid $C_6H_5.N<^{C_2H_3O}_{C_2H_3O}$ nicht durch einfaches Kochen von Acetanilid $C_6H_5.N<^{H}_{C_2H_3O}$ mit Acetylchlorid. Übergiefst man jedoch in einem Kolben 30 g Acetanilid mit 30 g Acetylchlorid und erhitzt am Rückflufskühler im Ölbad auf 170—180°, so vollzieht sich, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff, die Reaktion in gewünschtem Sinne. Da die Wände des Kolbens durch die hohe Ölbadtemperatur stark überhitzt sind, sammelt sich das Acetylchlorid gröfstenteils im Kühlrohr als wieder kondensiert werdende Flüssigkeit an, und das Acetanilid kommt derart fast nur in Berührung mit den überhitzten Dämpfen des Acetylchlorids. Mit der dann fortschreitenden Reaktion verwandelt sich das Acetanilid bald in das niedrig schmelzende und daher flüssig bleibende Diacetanilid, und nach 3—4 Stunden ist die Reaktion beendigt. Läfst man zu Acetanilid, das sich im mit Rückflufskühler versehenen Kolben im stets auf 180° gehaltenen Ölbade befindet, Acetyl-

[1] *D. R.-P.* 90412. — [2] *B.* 26. 2853.

chlorid langsam zutropfen, so kann man weit gröfsere Mengen auf einmal verarbeiten.

Man rektifiziert hernach im luftverdünnten Raume, wodurch man das völlig reine Diacetylanilid als ein unter 13 mm Druck bei 145° siedendes Öl erhält, dessen Schmelzpunkt hernach bei 37° liegt. Ausbeute 20 g aus 30 g Acetanilid.

In gleicher Weise wurden o- und p-Diacettoluid $CH_3.C_6H_4.N<^{C_2H_3O}_{C_2H_3O}$ dargestellt.

Als 20 g Benzanilid mit 13 g Benzoylchlorid im Ölbade auf 210° erhitzt wurden, trat Reaktion ein, es entwich salzsaures Gas, und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzol nebst Ligroinzusatz ergab reines Dibenzanilid $C_6H_5.N<^{C_7H_5O}_{C_7H_5O}$.

Kurze Zeit darauf haben sich auch Ulffers und Janson[1] mit dem gleichen Thema beschäftigt. Remmers[2] hatte gefunden, dafs Tribromanilin $C_6H_2Br_3NH_2$ durch siedendes Essigsäureanhydrid leicht diacetyliert werden kann. Da Anilin unter gleichen Umständen nur eine Acetylgruppe aufnimmt, suchten sie den Grund der Diacetylierbarkeit jenes Amins in der Anwesenheit der substituierenden Bromatome. Aus ihren Versuchen resultiert, dafs die Reaktionsfähigkeit der freien Amine hinsichtlich der Monoacetylierung abnimmt mit zunehmender Zahl der sauren Substituenten. Dabei wirken die in der Orthostellung zur Amingruppe befindlichen Substituenten stärker als die Parasubstituenten, und die Reaktionsfähigkeit der nitrierten Amine ist weit geringer als die der entsprechenden bromierten Amine.

Weiter fanden sie, dafs die Reaktionsfähigkeit der monoacetylierten Amine gegen Essigsäureanhydrid meist erheblich geringer als die der freien Amine ist. Die Reaktionsfähigkeit wird hier gleichfalls durch die Anwesenheit saurer Gruppen herabgedrückt, wenn dieselben zur acetylierten Amingruppe in Parastellung stehen. Dagegen erleichtert die Anwesenheit von sauren Substituenten die Diacetylierung in auffallender Weise. Bromierte und nitrierte Acetylderivate verhalten sich auch hier analog, in beiden Basenreihen reagieren die Orthoderivate bedeutend leichter als die Paraderivate, die nur orthosubstituierten leichter als die gleichzeitig ortho- und parasubstituierten. Auch hier sind die nitrierten Verbindungen durchweg weit schwerer diacetylierbar als die entsprechenden bromierten.

Zur Darstellung von Diacetyl-p-Bromanilin $C_6H_4.Br.N<^{C_2H_3O}_{C_2H_3O}$ wurden 20 g Acetyl-p-Bromanilin mit 40 g Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr acht Stunden auf 200—210° erhitzt, und dann 18 Stunden sich selbst überlassen. Hierbei scheidet sich fast alles unangegriffen gebliebene Ausgangsmaterial wieder ab. Das Filtrat wurde dann im Ölbade bei 180° von Essigsäure und Anhydrid befreit, und gab nach dem Umkrystallisieren die Diacetylverbindung.

Als sie o-o-p-Tribromanilin drei Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt hatten, erstarrte der flüssige Rohrinhalt zu einem Krystallbrei von Diacetyltribromanilin

---

[1] *B.* 27. 93. — [2] *B.* 7. 350.

$C_2H_3O-N-C_2H_3O$ (am Benzolring mit 2 Br in ortho- und 1 Br in para-Stellung)

Eine technische Ausnützung des Verfahrens zeigt uns die Überführung von Monoacetyl-p-Phenetidid (Phenacetin) $C_6H_4<^{OH}_{NH.C_2H_3O}$ in Diacetyl-p-Phenetidid $C_6H_4<^{OH}_{N<^{C_2H_3O}_{C_2H_3O}}$ durch Bistrycki und Ulffers.[1] Sie verfuhren dazu so, dafs sie 1 Mol. Phenacetin mit 4 Mol. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Gefäfs auf 200° erhitzten. Die erhaltene schwach bräunliche Flüssigkeit wird vom Eisessig und überschüssigem Anhydrid befreit, indem man letztere in einem auf 180° erhitzten Ölbad abdestilliert. Der Rückstand wird in flache Schalen gegossen, mit etwa dem gleichen Volumen Benzol gemischt und eine Nacht an der Luft stehen gelassen. Hierbei verdunstet das Benzol und mit ihm die letzten Reste des Anhydrids, welche, wenn sie nicht entfernt werden, die spätere Krystallisation zu erschweren scheinen. Es hinterbleibt ein dickflüssiges Öl, das bisweilen freiwillig, meist erst in einer Kältemischung nahezu vollständig erstarrt. Diese feste krystallinische Masse wird stark abgeprefst und mit viel Ligroin (Siedepunkt bis 100°) ausgekocht. Dabei schmilzt sie unter dem Ligroin zuerst zu einem Öl, das dann in Lösung geht, unter Hinterlassung geringer Mengen von festem, unverändertem Phenacetin. Die abfiltrierte Ligroinlösung scheidet beim Erkalten zunächst etwas Phenacetin ab, von dem sie abgegossen wird, dann sehr reichlich schon recht reines Diacetphenetidid, das nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol sich als absolut rein erweist. Die Ligroinmutterlaugen liefern beim Abdestillieren weitere, jedoch etwas gelblich gefärbte Mengen von Diacetphenetidid. Die Ausbeute ist gut.

Benzal- und Benzylidenverbindungen.

Die leichte Beweglichkeit des Sauerstoffatoms im Benzaldehyd hat zur Darstellung krystallisierter, hernach wieder leicht spaltbarer Verbindungen von ihm mit Alkoholen und mit Amiden Veranlassung gegeben. Erstere werden als Benzal-, letztere als Benzylidenverbindungen bezeichnet. Der Benzaldehyd kann seinerseits für diesen Zweck auch substituiert sein, ohne dafs das die Reaktion ändert, wofür wir ebenfalls Fälle kennen lernen werden.

Benzalverbindungen.

Die Benzaldehydverbindungen sind ganz besonders zur Reinigung der mehrwertigen Alkohole geeignet. Fischer[2] hat sie speziell bei der Reindarstellung von zu Zuckern gehörigen, also sechswertigen Alkoholen benutzt. Wenn auch derartige, den lange bekannten Acetalen ähnliche Verbindungen mit Acetaldehyd u. s. w. ebenfalls aus diesen Alkoholen sich bilden, so sind

---

[1] *D. R.-P.* 75611. — [2] *B.* 27. 1528.

die mit Benzaldehyd entstehenden doch die praktisch wichtigsten, weil ihre charakteristischen Eigenschaften zur Reindarstellung der Alkohole dienen können. Entdeckt hat sie MEUNIER, und sie bilden sich leicht aus den Komponenten in Gegenwart von starker Salz- oder Schwefelsäure, und scheiden sich, da sie im Wasser fast unlöslich sind, aus dem Reaktionsgemisch auf Wasserzusatz aus. Die Anzahl der in einen Alkohol eintretenden Benzalgruppen steht nicht von vornherein fest, so fixiert Mannit 3, Sorbit 2 von ihnen u. s. f.

Während der Mannit und Sorbit aus ihrer Lösung in rauchender Salzsäure oder 50 prozentiger Schwefelsäure durch Schütteln mit Benzaldehyd ziemlich schnell als Benzalverbindungen gefällt werden und dadurch leicht aus Gemischen mit anderen organischen Substanzen isoliert werden können, liefert der Dulcit unter diesen einfachen Bedingungen kein unlösliches Produkt. Man erhält aber den Dibenzaldulcit $C_6H_{10}O_6.(CH—C_6H_5)_2$, wenn man das Wasser ganz vermeidet und trockne Salzsäure als wasserentziehendes Mittel benutzt. Zu dem Zwecke erhitzt man 4 g sehr fein gepulverten Dulcit mit 7 g Benzaldehyd auf dem Wasserbade, bis der gröfste Teil gelöst ist und leitet dann unter allmählicher Abkühlung gasförmige Salzsäure ein, bis klare Lösung erfolgt und völlige Sättigung bei Zimmertemperatur eingetreten ist. Nach mehrstündigem Stehen wird die Salzsäure im Vakuum über Ätznatron und Ätzkalk verdunstet, wobei die Masse durch Abscheidung des Dibenzaldulcits erstarrt. Nach dem Waschen mit Äther kann dieses Produkt direkt aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Ganz leicht erhält man wiederum den Dibenzalerythrit $C_4H_6O_4.(CH—C_6H_5)_2$, wenn man 1 Tl. Erythrit in 3 Tl. Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 oder 50 prozentiger Schwefelsäure löst und mit 2 Tl. Benzaldehyd kräftig durchschüttelt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch durch Ausscheidung der krystallinischen Benzalverbindung. Das Produkt wird nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, filtriert, dann sorgfältig mit Wasser bis zur Entfernung der Säure gewaschen und schliefslich aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut.

Durch Oxydation des Dulcits stellte er den zugehörigen sechswertigen Alkohol dar, der in Form eines Sirups erhalten wurde. Um nun den Alkohol rein zu erhalten, führte er ihn ebenfalls in die Benzalverbindung über. Zu dem Zweck wurde der Sirup in der doppelten Menge 50 prozentiger Schwefelsäure gelöst, dann die gleiche Menge Bittermandelöl zugefügt und durch häufiges kräftiges Schütteln mit der wässrigen Flüssigkeit möglichst gemischt. Nach einigen Stunden beginnt in der Regel die Krystallisation der Benzalverbindung, zuweilen erfolgt dieselbe viel langsamer. Das Produkt wird nach 1—2 Tagen filtriert und mit Wasser und Äther gewaschen. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt nur 2—3 % des angewandten Dulcits.

Die Verbindung ist in Wasser und Äther fast unlöslich. Am besten wird sie aus heifsem Alkohol umkrystallisiert, worin sie auch noch recht schwer löslich ist und aus welchem sie beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln ausfällt.

Um nun aus ihr den sechswertigen Alkohol, den Hexit, zu gewinnen, wurde sie mit der 50 fachen Menge 5 prozentiger Schwefelsäure und der 5 fachen Menge Alkohol zur Beschleunigung des Prozesses am Rückflufskühler gekocht, bis klare Lösung erfolgte. Bei 1 g Substanz dauerte die Operation

ungefähr 1 Stunde. Aus der Lösung wurde zunächst die Schwefelsäure durch Barythydrat und der Überschufs des letzteren durch Kohlensäure gefällt, dann das Filtrat verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen.

Beim abermaligen Verdampfen blieb der reine Hexit als farbloser, süfs schmeckender Sirup zurück, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther dagegen sehr schwer löslich ist. Nach zweimonatlichem Stehen über Schwefelsäure begann derselbe Krystalle abzuscheiden und erstarrte dann beim Umrühren in kurzer Zeit fast vollkommen.

Wir sehen also, die Wiederzerlegung der Benzalverbindungen erfolgt durch verdünnte Schwefelsäure, in deren Gegenwart sie das Molekül Wasser wieder aufnehmen, dessen Austritt aus den beiden Komponenten in Gegenwart von konzentrierter Säure zu ihrer Gewinnung führt. Diese Wiederzerlegung durch verdünnte Säure ist für Benzalverbindungen allgemein brauchbar.

Die ebenfalls mittelst Benzaldehyd leicht gewinnbaren Benzale der einfacheren Alkohole, wie z. B. des dreiwertigen Glycerins, sind nicht charakteristisch für die betreffenden Alkohole.

Benzylidenverbindungen.

(Nitrobenzylidenverbindungen. Oxymethoxybenzylidenverbindungen.)

Als ZAUNSCHIRM[1] Benzaldehyd mit einer wässerigen konzentrierten Lösung von Methylamin mischte, bekam er

$$C_6H_5—CHO + H_2N.CH_3 = C_6H_5.CH{=}N.CH_3 + H_2O$$

Benzylidenmethylamin als eine bei 180° siedende Flüssigkeit.

Durch Reduktion von Nitrosoantipyrin (siehe dessen Darstellung später im Buche) erhält man das Amidoantipyrin. Seine Abscheidung[2] aus dem Reduktionsgemisch erfolgt am besten so, dafs man die essigsaure alkoholisch wässerige, Zinkstaub enthaltende Flüssigkeit in eine Lösung hineinfiltriert, die aus 48 Teilen Benzaldehyd in 200 Teilen verdünnter Essigsäure (50 prozentig) und der nötigen Menge (ca. 20 Teilen) Alkohol besteht. Zur Vollendung der alsbald beginnenden Abscheidung des Additionsprodukts wird noch einige Zeit stehen gelassen und dann der entstandene Krystallbrei abgesaugt. Zur Entfernung des nicht verbrauchten Bittermandelöls wird darauf zunächst mit 50 prozentigem Alkohol gewaschen, und dann zur Lösung von mitauskrystallisiertem Zinkacetat mit essigsäurehaltigem Wasser angerührt und mit Wasser zinkfrei gewaschen. Nach dem Trocknen wird aus heifsem Alkohol umkrystallisiert. Das Benzylidenamidoantipyrin wird von verdünnter Salzsäure leicht unter Abspaltung von Benzaldehyd gelöst, worauf man durch Ausschütteln mit Äther den Benzaldehyd in diesen überführt, während die wässerige Lösung das salzsaure Salz des Amidoantipyrins enthält.

Da sich Amidophenoläther nicht direkt darstellen lassen, mufste man früher, um zu ihnen zu kommen, Nitrophenoläther reducieren. Weit bessere

---

[1] *Ann.* 245. 282. — [2] *D. R.-P.* 71 261.

Ausbeuten erhält man aber und weit bequemer kommt man zu ihnen, wenn man folgendes Verfahren einschlägt.[1] Man löst z. B. 14,5 kg salzsaures p-Amidophenol in 100 Liter Wasser, und versetzt mit 13,6 kg essigsaurem Natrium (wodurch die Salzsäure als Chlornatrium gebunden wird) und 10,6 kg Benzaldehyd unter stetem Rühren. Quantitativ bildet sich Benzylidenamidophenol, von dem sich ein wenig in der freien Essigsäure löst, weshalb man diese vor dem Abfiltrieren abstumpft. Zur Äthylierung des Benzylidenamidophenols $C_6H_5.CH{=}N.C_6H_4.OH$, die leicht erfolgt, erhitzt man sodann 12 kg der Verbindung mit 10 kg 95 prozentigem Alkohol, 6,8 kg Bromäthyl und 6,8 kg NaOH von 35,6 $^0/_0$ in einem Autoklaven 3 Stunden auf 100^0. Die Äthylierung ist nunmehr vollständig, und Mineralsäuren zersetzen die Verbindung sofort in Benzaldehyd und Phenetidin $C_6H_4{<}^{NH_2}_{O.C_2H_5}$.

WEIL[2] hat darauf hingewiesen, dafs die leichte Oxydierbarkeit des Benzaldehyds zur Benzoesäure es angebracht erscheinen läfst, im Laboratorium lieber ein weniger leicht oxydierbares nahestehendes Derivat desselben zu benutzen. Als solches empfiehlt er besonders den p-Nitrobenzaldehyd. So suspendierte er 2 g Rosanilin in 30 ccm Alkohol, gab 3,5 g p-Nitrobenzaldehyd zu und kochte 5—6 Stunden am Rückflufskühler. Durch passendes Umkrystallisieren der braunroten Krusten, die sich an den Wänden ausgeschieden hatten, kam er zum Dinitrodibenzylidenrosanilin, indem also 2 Nitrobenzaldehydreste sich hierbei mit den Amidogruppen vereinigt hatten.

Aber auch weit komplizierter substituierte Derivate des Benzaldehyds, z. B. der Oxymethoxybenzaldehyd, das Vanillin,[3] sind brauchbar.

So kommt man zu seiner Verbindung mit dem Phenetidin

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\CHO\end{cases} + C_6H_4{<}^{O.C_2H_5}_{NH_2} = C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\CH{=}N.C_6H_4.O.C_2H_5\end{cases} + H_2O,$$

wenn man 10 kg Vanillin und 9 kg p-Phenetidin in 20 kg Alkohol löst, den Alkohol abdestilliert, und den Rückstand, welcher aus Vanillinparaphenetidin besteht, aus einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Benzol-Petroläther, umkrystallisiert. Da der Körper eine freie Hydroxylgruppe besitzt, löst er sich in Alkalien mit gelber Farbe. Aber er besitzt auch noch vom Phenetidin her basische Eigenschaften, und bildet z. B. ein gut krystallisierendes Sulfat.

Weitere Angaben über Benzylidenverbindungen finden wir im Kapitel „Nitrieren“.

Säuren und Dinitrochlorbenzol.

Im vorangehenden haben wir Methoden kennen gelernt, welche sich im grofsen ganzen mit dem Ersatz des Wasserstoffs von alkoholischen Hydroxylgruppen oder von Amidoverbindungen behufs Überführung in leicht wieder spaltbare Verbindungen beschäftigen. Bei Säuren pflegt man sich, wenn es sich für ihre Reinigung nötig erweist, mit Salzen zu helfen. Aber auch hier kann man die grofse Krystallisationsfähigkeit der aromatischen Derivate derselben heranziehen, indem man z. B. auf ihre Natriumsalze Dinitrochlorbenzol

---

[1] *D. R.-P.* 69 006. — [2] *B.* 28. 208. — [3] *D. R.-P.* 96 342.

wirken läfst. Bekanntlich ist, wie schon erwähnt wurde, im Dinitrochlorbenzol das Chloratom, obgleich es am Ring sitzt, infolge der beiden neben ihm vorhandenen Nitrogruppen mindestens ebenso beweglich, wie das Chlor in Körpern der aliphatischen Reihe.

So identifizierte WERNER[1] eine Methylbenzhydroximsäure in der Art, dafs er 0,5 g von ihr in absolutem Alkohol löste, 0,06 g Natrium zugab und dazu 0,7 g Dinitrochlorbenzol in ebenfalls alkoholischer Lösung fügte. Sofort schied sich der Dinitrophenylester der Säure ab, der mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. s. w.

Wir haben im vorausgehenden bereits die Reaktionsfähigkeit der Aldehyd- und Ketongruppe gegenüber der Amidgruppe ausführlich hervorgehoben. Dort diente uns namentlich Benzaldehyd zur Reindarstellung von Amiden in Form ihrer Benzylidenverbindungen.

Im umgekehrten Sinne eignen sich nun manche Derivate des Ammoniaks zur Reindarstellung von Aldehyden und Ketonen. Dieses ist deshalb von ganz besonderer Wichtigkeit, weil gerade Aldehyde und Ketone sehr oft nur auf diesem Wege aus Gemischen abscheidbar sind, indem ihre Neigung zum Krystallisieren eine besonders geringe ist.

Das Ammoniak selbst führt bei seiner Einwirkung auf sehr viele Aldehyde und Ketone zu harzigen, also für unsere Zwecke unbrauchbaren Verbindungen. **Wie so oft zeigt sich auch hier, dafs das Anfangsglied einer Reihe für manchen Zweck nicht brauchbar ist, für den schon die nächststehenden Derivate Verwendung finden können.** So ist bereits das hydroxylierte Ammoniak, das Hydroxylamin, vortrefflich geeignet, und man benutzt hauptsächlich

$NH_2—OH$ Hydroxylamin,
$NH_2—CO—NH—NH_2$ Semikarbazid,
$NH_2—C(NH)—NH—NH_2$ Amidoguanidin,
$NH_2—NH—C_6H_5$ Phenylhydrazin.

Dazu kommt, dafs kein Grund vorliegt, nicht an Stelle von Phenylhydrazin, z. B. Bromphenylhydrazin zu nehmen, falls ersteres nicht recht zum Ziele führt. Ja, man wird auch Phenylhydrazinsulfosäure nehmen können, und so den betreffenden Aldehyd bezw. das Keton in ein saures Derivat überführen, das man dann aus dem Gemisch der vorliegenden Substanzen mit Alkali auszuziehen vermag. Kurzum, wir sehen, der Spielraum ist auch hier sehr grofs.

Hydroxylaminderivate. Oxime.

VICTOR MEYER,[2] der die Einwirkung des Hydroxylamins auf Ketone zuerst beobachtet hat, an die sich später die auf Aldehyde schlofs, vermischte zur Darstellung des Acetonoxims eine wässerige Lösung von Hydroxylamin (salzsaures Hydroxylamin mit genau der äquivalenten Menge 10prozentiger Sodalösung versetzt) mit Aceton, und

---

[1] *B.* 29. 1151. u. 1156. — [2] *B.* 15. (1882). 1324.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CO + NH_3O = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C{=}NOH$$

überliefs das Gemenge sich selbst, worauf nach 24 Stunden der Geruch des Acetons verschwunden war. Extrahiert man jetzt mit Äther, so hinterläfst dieser nach dem Verdunsten harte, äufserst flüchtige Krystalle, die getrocknet reines Acetoxim, wie die Verbindung abgekürzt genannt wird, sind.

Kolb[1] stellte das Oxim des Phenylacetons, welches letztere er sich durch Destillation aus Phenylessigsäure und essigsaurem Calcium bereitete, so dar, dafs er eine Lösung von 10,6 g trocknem Natriumkarbonat mit einer Lösung von 13,9 g salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser mischte, und hierzu 26,8 g Phenylaceton, in Alkohol gelöst, gab. Die Mischung mufs klar bleiben, sonst fehlt es an Alkohol. Wenn aber das Verhältnis von Wasser und Alkohol richtig gewählt ist, krystallisiert nach einiger Zeit das Natriumsalz des Oxims in langen weifsen Nadeln aus, die an der Luft jedoch sehr bald zerfliefsen.

In Wasser gelöst schieden sie auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure das freie Oxim als Flüssigkeit ab

$$\begin{matrix}C_6H_5{-}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!>CO + NOH_3 = \begin{matrix}C_6H_5{-}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!>C{=}NOH + H_2O.$$

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde zur Gewinnung des noch reichlich darin vorhandenen Oxims mit Salzsäure neutralisiert und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dessen Abdestillieren blieb eine braunrote Flüssigkeit zurück. (Versuche, das Oxim in saurer Lösung zu reduzieren, führten zur Spaltung in Keton und Hydroxylamin, siehe später im Abschnitt „Reduktion".)

Schiff[2] kam zum Oxim des Acetessigesters, dessen Darstellung vorher vergeblich versucht war, indem er Anilin als Base zum Binden der Salzsäure des Hydroxylamins benutzte. Dazu verfuhr er so, dafs er ein äquimolekulares Gemisch von Acetessigester und Anilin mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat zusammengab, worauf sogleich unter Erwärmung Lösung eintrat. Schüttelt man nach dem Erkalten die Lösung mit Äther aus, so hinterläfst dieser ein Öl, welches bald erstarrt, während die wässerige Abscheidung salzsaures Anilin enthält. Das erstarrende ist das Acetessigesteroxim $CH_3.C(NOH).CH_2.COOC_2H_5$.

Schunck und Marchlewski[3] erhitzten, um zum Dioxim des Naphthazarins

OH C : NHO
HO
C : NHO

zu kommen, dieses in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und einigen Tropfen Salzsäure im Einschlufsrohr auf ca. 170°. Der Röhreninhalt wird mit wässeriger Natronlauge übersättigt, wobei das Dioxim in Lösung geht, filtriert, und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die erhaltene Fällung wird aus Alkohol umkrystallisiert.

---

[1] *Ann.* 291. 285. — [2] *B.* 28. 2731. — [3] *B.* 27. 3464.

Sollen wasserunlösliche Säuren oximiert werden, so wird man sie in Form ihrer Natriumsalze in Lösung bringen. Auf diese Art verfuhr z. B. Mylius[1] bei der Dehydrocholsäure. Bringt man zu einer Lösung von dehydrocholsaurem Natrium salzsaures Hydroxylamin, so wird infolge der sauren Reaktion des letzteren die organische Säure gefällt. Es bedarf eines der eingeführten Menge der Chlorwasserstoffsäure des Hydroxylamins entsprechenden Quantums Natronlauge, um wieder eine Lösung zu erhalten, in der nun freies Hydroxylamin vorhanden ist. Läfst man die so erhaltene Lösung 1 Tag lang in der Kälte stehen, oder erwärmt sie kurze Zeit auf 50—60°, so trübt sie sich durch Ausscheidung einer krystallisierten Substanz, die im Gegensatz zur Dehydrocholsäure in verdünnter Salzsäure löslich ist. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie rein. Sie ist das nach der Gleichung

$$C_{24}H_{34}O_5 + 3NH_3O = C_{24}H_{34}O_2.(NOH)_3 + 3H_2O$$

entstandene Trialdoxim der Dehydrocholsäure.

Semikarbazidderivate. Semikarbazone.

(Semioxamazid.)

Bei seinen „Ortsbestimmungen in der Terpenreihe“ kommt Baeyer[2] im Jahre 1894 auch ausführlich auf die Frage der Identifizierung einander so nahe stehender Ketone, wie sie in dieser Reihe erhalten werden, zu sprechen, und sei es gestattet, die Anschauungen dieses grofsen Forschers in dieser Angelegenheit hier wörtlich wiederzugeben.

Ein Punkt von allgemeinem Interesse betrifft die Methoden zur Untersuchung derartiger Ketone. Die Möglichkeit ihrer Reindarstellung und Identifizierung beruht in den meisten Fällen auf der Herstellung krystallisierter Derivate. Als solcher hat man sich in dieser Gruppe hauptsächlich der Oxime bedient, da die Phenylhydrazone meist nur schwierig krystallisieren und auch sehr leicht zersetzlich sind. In einigen Fällen läfst auch das Hydroxylamin im Stich, da z. B. das Oxim des Carons flüssig und das Oxim des Carveols nach Wallach nur teilweise zum Krystallisieren zu bringen ist. Auch aus dem Thujon konnte bisher kein festes Derivat erhalten werden.

Auch das Hydrazin ist, wie Baeyer sich überzeugte, für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar, wohl aber gewisse Derivate desselben, namentlich das Semikarbazid und das Amidoguanidin. **Wie beim Ammoniak ist also auch hier das Anfangsglied der Reihe das Hydrazin ungeeignet.** Die beiden genannten Körper, auf deren Anwendung er durch den Rat des Professor Thiele kam, gestatteten alle in Frage kommenden Ketone mit gröfster Leichtigkeit in krystallisierende Verbindungen überzuführen. Namentlich bietet das Semikarbazid ausgezeichnete Dienste, da die Verbindungen desselben sehr schön krystallisieren, grofse Verschiedenheit und einen hinlänglich scharfen Schmelzpunkt zeigen.

Sollte eine Semikarbazidverbindung nicht zum Krystallisieren zu bringen sein, so bleibt dann immer noch übrig, die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung darsustellen, welche zwar nicht so ausgeprägte Eigenschaften be-

[1] *B.* 19. 2007. — [2] *B.* 27. 1918.

sitzt, wie ein Semikarbazidderivat, dafür aber eine eminente Krystallisationsfähigkeit.

H_2N-NH_2 Hydrazin. $H_2N-C(=O)-NH_2$ Harnstoff $H_2N-C(=O)-NH-NH_2$ Semikarbazid $H_2N-C(=NH)-NH-NH_2$ Amidoguanidin

Nach THIELE[1] stellt man die Semikarbazidverbindungen der Ketone so dar, dafs man das salzsaure Semikarbazid in wenig Wasser löst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliumacetat und dem betreffenden Keton versetzt, und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzusetzt. Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden, und schwankt, wie beim Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4—5 Tagen. Das Ende der Operation wird daran erkannt, dafs Wasser eine völlig krystallisierende Substanz ausscheidet. Bisweilen vergehen indes auch Stunden bis zum Festwerden des ausgeschiedenen Öls.

Die Konstitution der Semikarbazidverbindungen entspricht folgendem Schema

H CH₃ / C / C C=O / C C / C / H C₃H₇

Keton

H CH₃ / C / C C:N.NH.CO.NH₂ / C C / C / H C₃H₇

Semikarbazon (Semikarbazid des Ketons)

Sie sind weder basisch noch sauer, und werden durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht wieder in die Komponenten zerlegt.

Auch ZELINSKY[2] wählte bei seiner Untersuchung cyklischer Ketone, weil Hydroxylamin nicht mit allen von ihnen krystallisierbare Oxime liefert, statt dessen die Verbindungen dieser Ketone mit dem Semikarbazid. Die Bildung der zahlreich in dieser Klasse von ihm dargestellten Semikarbazone, wie z. B. des Ketohexamethylens, des $\alpha\alpha$-Dimethylketopentamethylens, des $\alpha\alpha$-Diäthylketohexamethylens u. s. f. erfolgte aufserordentlich leicht bei Einwirkung wässeriger Lösungen von Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat (wodurch also das Semikarbazid in der Lösung in essigsaures Salz übergeführt wird) auf die Ketone bei gewöhnlicher Temperatur. Er vermied jede Erwärmung und arbeitete unter Ausschlufs von Alkohol etwa folgender Art:

20 g Semikarbazidchlorhydrat und 20 g Kaliumacetat wurden in Wasser gelöst. Dieses Reagens erwies sich ihm am geeignetsten. Es wurde in etwas überwiegendem Quantum zu der entsprechenden Menge des Ketons gebracht. Beim Schütteln begann alsdann in der Kälte Abscheidung der im Wasser schwerlöslichen Semikarbazone.

In Fällen, wo, wie beim $\alpha\alpha$-Diäthylketopentamethylen, eine solche nicht sofort erfolgte, genügte der Zusatz einiger Tropfen acetonfreien Methylalkohols, um die alsbaldige Ausscheidung einzuleiten. Die erhaltenen Verbindungen

[1] *B.* 27. 1918. — [2] *B.* 30. 1541.

wurden gröfstenteils aus Methylalkohol umkrystallisiert und waren sodann analysenrein.

Tiemann[1] wies dann darauf hin, dafs die bei der Wechselwirkung von Semikarbazid mit Aldehyden und Ketonen entstehenden Semikarbazone wohl meist vortrefflich krystallisierende Verbindungen sind. Sie dürfen nach ihm aber trotzdem für die Zwecke des chemischen Nachweises nur mit Vorsicht verwendet werden, weil ein und derselbe Aldehyd bezw. ein und dasselbe Keton oft mehrere isomere, verschieden krystallisierende und verschieden schmelzende Semikarbazone liefert. Er hat dies an den Semikarbazonen so komplizierter Körper wie des Citrals und des Pseudojonons ausführlich nachgewiesen.

Von den verschiedenen Semikarbazonen, in denen das Semikarbazon ein und desselben Aldehyds oder Ketons auftritt, sind nach ihm für den analytischen Nachweis nur diejenigen von Interesse, welche sich unter scharf gekennzeichneten Versuchsbedingungen darstellen und unschwer isolieren lassen.

Tiemann und Krüger[2] hatten bei ihren Bemühungen die Riechstoffe Jonon und Iron, welche beide Ketone sind, in Kunst- und Naturprodukten, also im künstlichen und natürlichen Veilchenöl, selbst in kleinen Mengen nachweisen zu können, gefunden, dafs hierzu besonders ihre Verbindungen mit Semikarbazid und Bromphenylhydrazin (siehe dort) geeignet sind.

Das Jononsemikarbazon $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.CH_2$ läfst sich am leichtesten aus Jonon und schwefelsaurem Semikarbazid bereiten. Das letztere Salz erhält man, indem man Hydrazinsulfat in wässeriger Lösung mit Soda neutralisiert, Kaliumcyanat in geringem Überschusse zufügt, nach 12 Stunden mit etwas Schwefelsäure ansäuert, von dem ausgeschiedenen Hydrazodicarbonamid $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ abfiltriert, das Filtrat vorsichtig alkalisch macht, mit Aceton schüttelt und das auskrystallisierte Acetonsemikarbazon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und das dabei ausfallende schwefelsaure Semikarbazid mit Alkohol auswäscht. Die Bildung des Jononsemikarbazons erfolgt glatt in Eisessiglösung. Behufs Darstellung der genannten Verbindung trägt man gepulvertes Semikarbazid in Eisessig ein, welcher die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält. Man läfst das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit schwefelsaures Semikarbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und essigsaurem Semikarbazid umsetzen, fügt sodann die Jonon enthaltende Flüssigkeit hinzu und überläfst die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, um eine vollständige Umwandlung des vorhandenen Jonons in Jononsemikarbazon zu bewirken. Das mit viel Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird ausgeäthert und die Ätherschicht durch Schütteln mit Sodalösung von Essigsäure befreit. Den Ätherrückstand behandelt man mit Ligroin, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, und krystallisiert das so gereinigte Jononsemikarbazon aus Benzol unter Zusatz von Ligroin um.

Weiter erhielt Tiemann[3] das d-Kampfersemikarbazon $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$, indem er 12 g Semikarbazonchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser löste und damit die Auflösung von 15 g d-Kampfer in 20 ccm Eisessig vermischte. Eine eintretende Trübung wird durch gelindes Erwärmen oder Zusatz von etwas Eisessig beseitigt. Beim Erkalten scheidet sich das Semikarbazon in weifsen Nadeln aus, der Rest wird durch Wasser gefällt.

---

[1] *B.* 31. 1736. — [2] *B.* 28. 1754. — [3] *B.* 28. 2192.

MARCHLEWSKI[1] erhitzte Isatin in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Semikarbazids und essigsauren Natriums kurze Zeit zum Sieden. Die ursprünglich rotbraune Lösung wird bald hellgelb und nach dem Erkalten und Wasserzusatz scheidet sich das Semikarbazid in Nadeln ab, die noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Auf demselben Wege liefern Chlorisatin und Nitroisatin ihre Semikarbazidverbindungen.

Semioxamazid.

Die Beobachtung, dafs ein und derselbe Aldehyd bezw. ein und dasselbe Keton mehrere isomere Semikarbazone liefern können, hatten vor TIEMANN schon KERP und UNGER[2] gemacht. Zur Vermeidung dieses Übelstandes haben sie ein anderes Hydrazinderivat aufzufinden gesucht, welches diesen Übelstand womöglich nicht zeigt, und haben durch Einwirkung von Hydrazin auf Oxamäthan eine Verbindung von der Konstitution $\begin{array}{l} CO{-}NH{-}NH_2 \\ | \\ CO{-}NH_2 \end{array}$ dargestellt, welche sie Semioxamazid nennen. Wie man sieht, ist diese Substanz das gemischte Amidhydrazid der Oxalsäure, wie das Semikarbazid das gemischte Amidhydrazid der Kohlensäure ist.

Das Semioxamazid ist leicht folgender Art zu erhalten: Man bereitet sich zunächst eine wässerig alkoholische Hydrazinlösung, indem man auf 9 g Ätzkali in 100 g Wasser 10 g feingepulvertes Hydrazinsulfat einträgt, und nach dessen Auflösung etwa das gleiche Volum Alkohol zufügt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat wird nun mit 9 g Oxamethan versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Oxamethan in Lösung gegangen ist. Dieser Punkt ist etwa in einer Stunde erreicht, worauf man erkalten läfst. Der sich abscheidende Krystallbrei wird hernach aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

Die Untersuchung der Einwirkung des Semioxamazids hat nun gezeigt, dafs es nur mit Aldehyden zuverlässig reagiert, indem Ketone durchaus ungleichartig reagieren, so dafs seine Verbindungen mit letzteren hier nicht in Betracht kommen.

Mit den Aldehyden aber reagiert das Semioxamazid unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Leichtigkeit wie das Semikarbazid. Die entstehenden Kondensationsprodukte sind im Wasser unlöslich und werden bereitet, indem man zu der wässerigen Lösung des Hydrazids die Aldehyde in äquimolekularen Mengen hinzufügt und umschüttelt. Da das Semioxamazid in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so verwendet man zweckmäfsig eine etwa 30° warme gesättigte Lösung. Benzaldehyd liefert so eine schwammige Masse, die nach dem Trocknen vorzüglich sublimiert, aber in fast allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Zimmtaldehyd liefert ebenfalls ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver von vorzüglichem Sublimationsvermögen. Die Verbindung mit dem Salicylaldehyd kann aus heifsem Alkohol umkrystallisiert werden, ebenso die des Citrals.

---

[1] *B.* 29. 1034. — [2] *B.* 30. 585.

Amidoguanidinderivate.

Also auch Amidoguanidin $\begin{array}{c} NH_2—C—NH—NH_2 \\ \| \\ NH \end{array}$ ist ein für Aldehyde und Ketone geeignetes Reagenz, und von den Pikraten der Amidoguanidinderivate der Ketone hörten wir bereits. Nach THIELE[1] stellt man sie, die also noch besser als die Semikarbazone in krystallisiertem Zustande zu erhalten sind (siehe S. 250), so dar, dafs man salzsaures Amidoguanidin mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung bringt, das Keton und dann die zur Lösung notwendige Menge von Alkohol zufügt. Nach kurzem Kochen ist die Reaktion beendet. Man setzt Wasser und Natronlauge hinzu und extrahiert die flüssige Base mit Äther. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Öl wird in heifsem Wasser suspendiert, und mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen körnig-krystallinischen Niederschlag abscheidet. Der Niederschlag wird endlich je nach der Löslichkeit aus verdünntem oder konzentriertem Alkohol umkrystallisiert. Die Pikrate aus der Gruppe der Terpenketone krystallisieren in Nadeln oder Blättchen, welche in Alkohol sehr verschiedene Löslichkeit zeigen.

Da also Amidoguanidin mit Aldehyden nach der Gleichung

$$H_2N—HN{=}C—NH—NH_2 + O{=}C{<}^{H}_{R} = H_2N—HN{=}C—NH—N{=}C{<}^{H}_{R} + H_2O$$

reagiert, liefs es WOLFF[2] auch auf Zucker, in denen eine Aldehydgruppe anzunehmen war, einwirken. Das Amidoguanidin gelangte hierbei als Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat zur Verwendung. Am schönsten krystallisiert die nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + CN_4H_6.HCl = C_7H_{16}N_4O_5.HCl + H_2O$$

erhaltene Verbindung das Dextroseamidoguanidinchlorid.

Die Darstellung geschah in folgender Weise: 18 g Dextrose wurden in einer Schale auf dem Wasserbade mit 100 ccm 96 prozentigem Alkohol und so viel Wasser übergossen, dafs etwa die Hälfte in Lösung ging, dann unter Umrühren die entsprechende Menge, nämlich 11.05 g Amidoguanidinchlorid, fein gepulvert hinzugegeben. Schnell löste sich alles auf, worauf sogleich das Wasserbad entfernt wurde. Der nach 24 Stunden abgeschiedene Krystallkuchen wurde mit 96 prozentigem Alkohol etwas gewaschen, und dann durch Umkrystallisieren aus ihm rein erhalten.

Phenylhydrazin (Hydrazone).

(Bromphenylhydrazin. Parahydrazinodiphenyl.)

Das Phenylhydrazin ist von EMIL FISCHER im Jahre 1883 als Reagens auf Aldehyde und Ketone eingeführt worden. Er selbst hat mit ihm ja im Laufe der Zeit die glänzendsten Erfolge erzielt, indem die Verbindungen, die es mit Zuckern, die doch entweder eine Aldehyd- oder eine Ketongruppe ent-

[1] *B.* 27. 1919. — [2] *B.* 27. 971.

halten, eingeht, ihm als Brücke zu der für die organische Chemie so denkwürdigen Traubenzuckersynthese dienten.

In seiner[1] Mitteilung über die Brauchbarkeit des Phenylhydrazins im angegebenen Falle äufsert er sich folgendermafsen: „Je gröfser die Anzahl der organischen Verbindungen wird, um so schwieriger ist es, mit den Eigenschaften der einzelnen so vertraut zu werden, dafs man dieselben leicht wieder erkennen kann. Um so wertvoller sind andererseits die Mittel, welche den analytischen Nachweis einer gröfseren Anzahl von Körpern auf bequeme Weise ermöglichen. Ein derartiges Reagens ist in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von V. Meyer (1881) das Hydroxylamin für die grofse Klasse der Ketone und Aldehyde geworden."

Für den gleichen Zweck hat Fischer also kurz danach (1883) das Phenylhydrazin vorgeschlagen, und die Brauchbarkeit des Reagenz alsbald näher untersucht und gefunden, dafs dasselbe in vielen Fällen wegen der Leichtigkeit der Handhabung für die Erkennung und Unterscheidung der einzelnen Ketone und Aldehyde dem Hydroxylamin vorzuziehen ist.

Die Vereinigung des Phenylhydrazins mit den Ketonen und Aldehyden erfolgt am leichtesten in schwach essigsaurer Lösung. Er benutzte deshalb eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, welche mit einem Überschufs von essigsaurem Natrium versetzt ist. Bei den meisten Aldehyden und Ketonen, selbst wenn sie in Wasser schwer löslich sind, kann man in wässeriger Lösung arbeiten. Man löst dazu das salzsaure Phenylhydrazin nebst dem anderthalbfachen Gewicht an krystallinischem Natriumacetat in 8—10 Tl. Wasser. Ein Teil Benzaldehyd in 2000 Tl. Wasser giebt mit der Lösung sofort einen weifsen Niederschlag, der sich aus Alkohol umkrystallisieren läfst. Schüttelt man Benzilydenaceton mit einem Überschufs der Phenylhydrazinlösung in gelinder Wärme, so verwandelt es sich nach kurzer Zeit in Benzilydenacetonphenylhydrazon

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH=CH \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=N-NH-C_6H_5\,.$$

In einer Lösung von 1 Tl. Brenztraubensäure $CO<^{CH_3}_{COOH}$ in 1000 Tl. Wasser erhält man sogleich einen Niederschlag von Brenztraubensäurephenylhydrazon $C_6H_5-NH-N=C<^{CH_3}_{COOH}$, der aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert werden kann.

Weiter giebt er an, dafs, wenn man 1 Tl. reine Dextrose mit 2 Tl. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Tl. essigsaurem Natrium und 20 Tl. Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, nach 10—15 Minuten die Abscheidung von feinen gelben Nadeln beginnt, deren Menge rasch zunimmt. Nach anderthalbstündigem Erhitzen betrug die Menge des Niederschlags 85—90 % der angewandten Dextrose. Das gleiche Produkt erhält man aus dem Traubenzucker des Handels oder dem Invertzucker. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, von siedendem Alkohol wird sie dagegen ziemlich leicht aufgenommen. Die Analyse ergiebt, dafs die Bildung der Substanz nach der empirischen Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + 2NH_2.NH.C_6H_5 = C_{18}H_{22}N_4O_4 + 2H_2O + H_2$$

[1] *B.* 17. 572.

erfolgt. Über den Verbleib der beiden Wasserstoffatome kann ich nichts Bestimmtes angeben, sagt FISCHER an dieser Stelle,[1] von der aus die Synthese des Traubenzuckers ihren Ursprung nahm. Die Art und Weise der Einwirkung des zweiten Moleküls Phenylhydrazin auf den Zucker ist auch eine höchst komplizierte, die nicht in diesen Abschnitt gehört. Wir haben es hier ja immer nur mit nahestehenden, leicht wieder in ihre Komponenten spaltbaren Verbindungen zu thun.

ALEXANDER[2] führte, als die Analyse des Terephtalyldiaminoaldehyds keine recht stimmenden Zahlen gab, ihn ins Hydrazon

$$C_6H_4\begin{cases} CO-NH-CH_2-CH=N-NH-C_6H_5 \\ CO-NH-CH_2-CH=N-NH-C_6H_5 \end{cases}$$

über, indem er seine verdünnte salzsaure Lösung mit überschüssigem Natriumacetat und essigsaurem Phenylhydrazin versetzte, worauf es in gelben Flocken ausfiel, die er aus Alkohol umkrystallisierte. Diese Krystalle gaben nun bei der Analyse die erwarteten Zahlen.

Ebenso erfolgreich kann man auch manchesmal in Gegenwart von freiem Eisessig arbeiten. So stellte MYLIUS[3] das Phenylhydrazinderivat der Biliansäure auf dem Wege dar, dafs er die beiden Komponenten in Eisessiglösung einige Minuten lang erwärmte. Sehr bald scheiden sich Krystalle aus, die sich durch die Analyse als das Diphenylhydrazon der Säure erwiesen.

$$C_{19}H_{31}\begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH \\ CO \\ CO \end{cases} + 2H_2N.NH.C_6H_5 = C_{19}H_{31}\begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH \\ C:N.NH.C_6H_5 \\ C:N.NH.C_6H_5 \end{cases} + 2H_2O.$$

Man kann aber auch freies Phenylhydrazin direkt auf den Aldehyd oder das Keton wirken lassen. So erhielt KOLB[4] das Hydrazon des Phenylacetons durch zweistündiges Kochen von 13.4 g Phenylaceton, 10.8 g Phenylhydrazin und 40 g Alkohol als eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz, die aus Eisessig in Blättchen krystallisiert, beim Trocknen aber Zersetzung erleidet.

Ja auch Lösungsmittel sind nicht immer nötig, denn als BAEYER[5] Carvol mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin vermischte, erstarrte die Flüssigkeit über Nacht zu einem festen Krystallkuchen. Dadurch unterscheidet sich nun, um derartiges nebenbei hier als Beispiel anzuführen, das Carvol durchaus vom Eucarvol. Denn bringt man dieses mit Phenylhydrazin zusammen, so scheiden sich erst nach einigen Tagen Wassertropfen ab, nach einer Woche ist wohl die Flüssigkeit dickflüssig geworden, setzt aber auch jetzt keine Krystalle ab. Hier sehen wir so recht, wie die Phenylhydrazone ein leichtes Unterscheiden einander sehr ähnlicher Verbindungen gestatten.

CIAMICIAN und SILBER[6] erhitzten Protocotoin, welches sich mit Hydroxylamin nicht zu verbinden scheint, zum Nachweise der in ihm vorhandenen Ketongruppe ebenfalls direkt mit Phenylhydrazin, nachdem sich die Bindung in essigsaurer Lösung nur schwer vollziehen wollte. Sie erhitzten die Komponenten im Metallbade, wo die geschmolzene Masse unter Wasserabgabe

[1] *B.* 17. 580. — [2] *B.* 27. 3104. — [3] *B.* 20. 1985. — [4] *Ann.* 291. 285.
[5] *B.* 27. 813. — [6] *B.* 24. 2985.

fast farblos wird. Sie wurde sodann in Essigsäure gelöst, und beim Eingiefsen dieser Lösung in Wasser fiel das Hydrazon aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Bromphenylhydrazin.

Die Verwendung von p-Bromphenylhydrazin mag in manchen Fällen der des Phenylhydrazins vorzuziehen sein.

Jonon-p-Bromphenylhydrazon $C_{13}H_{20}{=}N{-}\overset{(1)}{N}H{-}C_6H_4.\overset{(4)}{Br}$ scheidet sich z. B. nach wenigen Minuten als krystallinischer weifser bezw. hellgelber Niederschlag ab, wenn man nach Tiemann und Krüger[1] zu einer kalt bereiteten Auflösung von p-Bromphenylhydrazin in so viel Eisessig, dafs bei dem Verdünnen der Lösung mit dem gleichen bis doppelten Volum Wasser p-Bromphenylhydrazin nicht mehr auskrystallisiert, bei Zimmertemperatur Jonon bezw. eine mit Eisessig gemischte Jononlösung fügt. Die Anwesenheit überschüssigen p-Bromphenylhydrazins begünstigt die schnelle Bildung des Hydrazons. Wenn bei Prüfung stark verdünnter bezw. verunreinigter Jononlösungen nach 10 bis 15 Minuten die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags nicht erfolgt, ruft man denselben durch tropfenweisen Zusatz von Wasser hervor.

Ferner erhält man nach Tiemann[2] d-Kampfer-p-Bromphenylhydrazon $C_{10}H_{16}{=}N{-}NH{-}C_6H_4.Br$, wenn man die Auflösung molekularer Mengen von Kampfer und p-Bromphenylhydrazin in starker Essigsäure 24 Stunden sich selbst überläfst. Man verdünnt mit Wasser, extrahiert mit Äther, entsäuert die ätherische Lösung mittels Soda, und behandelt das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl mit wenig Wasser und Wasserdampf. Dabei geht das unangegriffen gebliebene Bromphenylhydrazin in Lösung, während der nicht umgewandelte Kampfer überdestilliert. Das p-Bromphenylhydrazon des Kampfers erstarrt hernach beim Erkalten, und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

p-Hydrazinodiphenyl.

Fischer[3] hat auch p-Hydrazinodiphenyl $C_{12}H_9{-}NH{-}NH_2$ durch Müller als Ersatzmittel für das Phenylhydrazin untersuchen lassen. Man kommt zu ihm, indem man 10 g salzsaures p-Amidodiphenyl in 80 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19) suspendiert und in das auf 0° abgekühlte Gemisch allmählich die berechnete Menge Natriumnitrit in wässeriger Lösung giebt. Die hierbei entstehende klare hellgelbe Lösung wird langsam in eine gekühlte Mischung von 40 g käuflichem Zinnchlorür und 40 g rauchender Salzsäure eingegossen.

$$C_6H_5{-}C_6H_4{-}NH_2.HCl + NO_2H = C_6H_5{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}Cl + 2H_2O$$

$$C_6H_5{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}Cl + 4H = C_6H_5{-}C_6H_4{-}NH{-}NH_2.HCl.$$

---

[1] *B.* 28. 1756. — [2] *B.* 28. 2191. — [3] *B.* 27. 3106.

Das alsbald krystallinisch ausfallende Hydrochlorat des Hydrazins wird nach einer Stunde filtriert, mit Alkali zersetzt und die Base ausgeäthert. Sie bleibt beim Verdampfen als hellgelbe Krystallmasse zurück. Ausbeute etwa 70 % der Theorie. Dieselbe wird aus heifsem Alkohol umkrystallisiert und bildet farblose glänzende Blättchen, welche bei 135—136° schmelzen.

Löst man die Base in Essigsäureanhydrid, so entsteht sofort Acetylhydrazinodiphenyl $C_{12}H_9.NH.NH.C_2H_3O$. Mit Aceton erhält man direkt oder in eisessigsaurer Lösung das aus Alkohol leicht krystallisierende Acetonhydrazinodiphenyl $C_{12}H_9.NH.N:C(CH_3)_2$. Benzaldehyd liefert Benzylidenhydrazinodiphenyl $C_{12}H_9.NH.N:CH.C_6H_5$. Auch mit Zuckern erhält man schwerlösliche Verbindungen, die aber nur geringe Neigung zum Krystallisieren zeigen, und so für ihre Erkennung und Isolierung nicht brauchbar sind.

Nahestehende Derivate von Kohlenwasserstoffen und Phenolen mit Pikrinsäure u. s. w.

Wir haben im vorangehenden Methoden kennen gelernt, die sich hauptsächlich auf die Überführung von Alkoholen (im weitesten Sinne), Aldehyden, Ketonen, Amiden u. s. w. in nahestehende gut krystallisierende Derivate beziehen.

Zu ähnlichen, also Reinigungs- und Identifizierungszwecken können auch die gut krystallisierenden Verbindungen, welche manche aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie Phenole mit Pikrinsäure, Dinitrochlorbenzol, Trinitrochlorbenzol und ähnlichen Nitroverbindungen eingehen, dienen.

Pikrinsäure.

Küster[1] hat im Jahre 1894 gezeigt, wie die lange bekannten Verbindungen zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Pikrinsäure, ja auch zwischen Phenolen und ihr, geradezu quantitativ entstehen, wenn man folgender Art verfährt. Digeriert man Naphtalin, Acenaphten, Chrysen, α- oder β-Naphtol oder dergleichen mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten Pikrinsäurelösung, deren Gehalt man durch Titration festgestellt hat, auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich die fragliche Substanz, und an ihrer Stelle scheidet sich die äquivalente Menge der molekularen Pikrinsäureverbindung ab, entweder sofort oder auch erst beim Abkühlen, aber fast immer so gut wie quantitativ. Um Verdunstung der Lösung auf dem Wasserbade zu verhindern, arbeitet man, wie es im Abschnitt „Bäder“ (S. 19) angegeben ist. Durch Titration eines aliquoten Teils des Filtrats bestimmt man sodann die Menge der verbrauchten Pikrinsäure. Sie ist früher[2] mit $^1/_{10}$ normal Barythydrat und Phenolphtaleïn als Indikator titriert worden. Küster hat aber gefunden, dafs der Farbenumschlag von bräunlichgelb in Grün, wenn man Lakmoïd als Indikator anwendet, noch viel augenfälliger ist.

Erhitzt man Naphtalin in der angegebenen Weise mit Pikrinsäurelösung, so schmilzt es, und bald beginnen sich sowohl in der wässerigen Flüssigkeit,

---

[1] *B.* 27. 1101. — [2] *Ch.-Z.* 1888. R. 210.

wie auch besonders in den Tropfen der geschmolzenen Substanz die intensiv gelben Nadeln der molekularen Pikrinsäureverbindung abzuscheiden. Nach einigen Stunden ist das Naphtalin gänzlich verschwunden. Mit Acenaphten, das man nicht in zu groben Krystallen anwenden darf, weil es bei 100^0 noch nicht schmilzt, erhält man die Verbindung auf gleiche Weise. Phenanthren liefert sie aber selbst bei tagelangem Erhitzen nicht. Die Verbindung mit dem α-Naphtol erfolgt sehr rasch, sie scheidet sich jedoch erst beim Erkalten in Nadeln aus, die mit dem β-Naphtol ist noch wasserlöslicher.

Auch Goedicke[1] hat gefunden, dafs Phenole und Ketone, und zwar auch in ihren halogensubstituierten Abkömmlingen zum weitaus gröfsten Teil mit Pikrinsäure meist gut krystallisierte Derivate geben, wenn man sie in wenig 50 prozentigem Alkohol löst und mit einer heifsgesättigten Lösung von Pikrinsäure in gleich starkem Alkohol vermischt. Er stellte solche Verbindungen vom gewöhnlichen Phenol, Kresol, Guajacol, Dimethylpyrogallol, Acetophenon u. s. w. her. Pyrogallol und Phloroglucin gaben solche Verbindungen aber nicht.

Styphninsäure.

Wie mit Pikrinsäure verbinden sich die Kohlenwasserstoffe auch mit Styphninsäure Trinitrobioxybenzol. So beschreiben Nölting und Salis[2] die Verbindung mit dem Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H.(NO_2)_3(OH)_2$ als aus Aceton in gelben Nadeln krystallisierend.

So wie die Pikrinsäure und Styphninsäure, die man von den Kohlenwasserstoffen durch Zugabe von Ammoniak wieder trennt, verbinden sich also weiter auch Dinitrobenzol, Trinitrobenzol u. s. w. mit ihnen. So erhielt Hepp[3] durch Vermischen von Naphtalin und Dinitrobenzol in Benzollösung das m-Dinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2$, das sich aber in alkoholischer Lösung nicht bildet.

Wir finden im vorangehenden Abschnitt die Darstellung folgender Verbindungen:

[1] *B.* 26. 3042. — [2] *B.* 15. 1563. — [3] *Ann.* 215. 379.

Alkali-Schmelzen.

Apparate zur Ausführung von Schmelzen.
Allgemeines über den Verlauf des Schmelzprozesses.
Oxydations- und Reduktionswirkungen in der Schmelze.
Verwendung von Lauge an Stelle festen Alkalis.
Ätzkali- und Ätznatronwirkungen.
Partielles Verschmelzen.
Verschmelzen von Amidosäuren.
Verschmelzen von Nitroverbindungen.
Verschmelzen halogensubstituierter Verbindungen.
(Wirkung der Fäulnis.)

Das Verschmelzen von Substanzen mit Alkali ist eine häufig schon in frühen Zeiten mit organischen Substanzen, z. B. Harzen, vorgenommene Operation, die aus ihnen bestimmte wohlcharakterisierte Spaltungsprodukte zu gewinnen gestattet. Zum Beispiel erhielten Hlasiwetz und Habermann[1] aus dem Gentisin Gentisinsäure, Phloroglucin und Essigsäure nach der Gleichung

$$\underset{\text{Gentisin}}{2\,C_{14}H_{10}H_5} + O_2 + 4\,H_2O = \underset{\text{Gentisinsäure}}{2\,C_6H_6O_3} + \underset{\text{Phloroglucin}}{2\,C_7H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}.$$

Alkalischmelzen würden aber niemals zu ihrer gegenwärtigen Bedeutung gekommen sein, wenn sie auf derartige Fälle beschränkt geblieben wären. Was zuerst ihren Wert offenbarte, war die mit ihrer Hilfe gebotene Möglichkeit, in der aromatischen Reihe für Wasserstoffatome, die direkt am Ringe sitzen, die Hydroxylgruppe einzuführen.

Man ersetzt dazu bekanntlich zuerst das betreffende Wasserstoffatom durch die Sulfogruppe und verschmilzt die so erhaltene Sulfosäure bezw. ihr Kaliumsalz mit Kalihydrat. Im einfachsten Falle, bei der Überführung des Benzols in Phenol, verläuft die Reaktion nach der Gleichung

$$C_6H_5{-}SO_3K + KOH = C_6H_5{-}OH + K_2SO_3.$$

Die Sulfogruppe wird also als schwefligsaures Kalium wieder abgespalten. Wieviel Zeit bis zur Entdeckung einer so wichtigen und heute so einfach erscheinenden Reaktion vergehen konnte, ersehen wir daraus, daſs Mitscherlich die Benzolsulfosäure im Jahre 1834 bereits darstellte, daſs dieser ihr Übergang in Phenol aber erst 1867 aufgefunden wurde. Würtz und Dusart[2] beobachteten ihn damals und zwar fast gleichzeitig mit Kekulé,[3] welch letzterer in ihm sehr bald eine so gut wie quantitativ verlaufende Reaktion von allgemeinstem Werte erkannte.

In der aliphatischen Reihe kann man bekanntlich Halogenatome einfach vermittelst feuchten Silberoxyds oder auf einigen sonstigen Wegen, wie auf dem Umwege über essigsaures Silbers, durch Hydroxyl ersetzen. Diesen Übergang giebt es in der aromatischen Reihe nur in Ausnahmefällen. Für gewöhnlich sind direkt am Ringe sitzende Halogenatome so festgebunden, daſs sie sich mit den für die Überführung in der aliphatischen Reihe brauchbaren

[1] *J. B.* 1874. 901. — [2] *Cr.* 64. 749. — [3] *Z. Ch.* 1867. 300.

Reagentien überhaupt nicht umsetzen. Chlorbenzol ist also durch feuchtes Silbersalz u. s. w. unangreifbar. Die Ausnahmefälle sind die, wo Nachbargruppen die Beweglichkeit der Halogenatome am Ringe beeinflussen. Namentlich Nitrogruppen haben in der Beziehung einen grofsen Einflufs. Sahen wir doch im vorangehenden Abschnitt, S. 247, wie Dinitrochlorbenzol nicht schwerer sein Chlor austauscht, als wir es vom Chloräthyl z. B. gewöhnt sind.

Später hat sich dann gezeigt, dafs Alkalischmelzen auch noch zu ganz anderen Zwecken als dieser Einführung von Hydroxyl verwendbar sind, und zu merkwürdigen Synthesen herangezogen werden können. Die markanteste von ihnen ist gegenwärtig wohl die Synthese des Indigos auf diesem Wege.

Schmelzapparate.

Früher wurden Alkalischmelzen fast nur in Silbertiegeln über freier Flamme ausgeführt. Weit besser arbeitet man aber nach Liebermann[1] in Nickelschalen, denn diese sind, wie er gefunden hat, ganz besonders gut hierfür geeignet. Behufs Erhitzung sind sie federnd in den aufgebogenen Ring eines kupfernen Bades eingesetzt. Ein Rohrstutzen im Deckel dient zum Einsetzen eines Kühlrohrs. Das Bad kann mit hochsiedenden Substanzen, wie Naphtalin, Anthracen, Anthrachinon und anderen beschickt und die Schmelze hierdurch bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen ausgeführt werden. Anthrachinonsulfosäure verschmolz sich mit Kali leicht bei der Temperatur des siedenden Naphtalins. Anthracensulfosäure verschmolz nicht im Dampfe dieses Kohlenwasserstoffs, wohl aber sehr gut im Anthracendampfe. Siedendes Anthrachinon wird man nur in extremen Fällen als Wärmequelle zu benutzen genötigt sein.

Sind die zu verschmelzenden Körper wasserlöslich, so verfährt man derart, dafs man sie in möglichst wenig davon löst und das Kali und eventuell

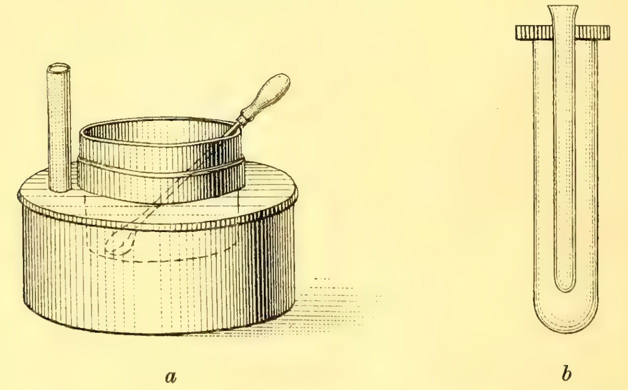


Fig. 107. Apparate für Kalischmelzen: *a* aus Metall, *b* aus Glas.

noch etwas Wasser zugiebt, bis sich das Ganze ordentlich vermischen läfst. Man verwendet an Alkali bis zum 15fachen des Gewichts der zu verschmelzenden Substanz.

[1] *B.* 21. 2528.

Verfasser bedient sich für gewöhnlich eines gläsernen Apparats.

Ein gröfseres Reagensglas von ca. 3,3 cm Durchmesser und 30 cm Länge wird mittels eines flachen, auf den Rand aufgelegten Korkes in einen weiteren Glasmantel aus Jenenser Glas von der gleichen Form, aber 4.5 cm Durchmesser und 35 cm Länge, hineingehängt. In dem äufseren Mantel werden Körper von bekanntem Siedepunkt erhitzt, womit die Temperatur der Schmelze festgestellt ist. Selbst bei 250^0 wird das innere Glas vom verflüssigten Alkali durchaus nicht angegriffen, und da man im Apparate ca. 100 g auf einmal verarbeiten, die Vorgänge im Innern genau beobachten, auch die entweichenden Gase auffangen kann, ist das Verfahren handlicher, als das Arbeiten in offenen Silber- oder Nickelgefäfsen, solange es sich nicht um die Bewältigung noch gröfserer Substanzmengen in einer Charge handelt. Der äufsere Mantel aus Jenenser Glas ist sehr lange haltbar. Der Nachteil des Apparats besteht darin, dafs man in ihm nicht so kräftig wie im Metallapparat rühren kann, und Rühren ist für Alkalischmelzen stets vorteilhaft.

Allgemeines über den Verlauf des Prozesses.

Wir wollen in den folgenden Unterabteilungen zuerst den theoretischen Verlauf des Schmelzprozesses ausführlicher verfolgen. Er ist manchmal recht kompliziert, indem neben einer oxydierenden Wirkung, die eintreten kann, aber nicht eintreten mufs, zugleich eine Wasserstoffentwickelung hergeht, deren Beseitigung durch Oxydationsmittel möglich, aber hinwiederum bei sehr widerstandsfähigen Körpern nicht nötig ist.

Widerstandsfähig genug gegenüber diesem Wasserstoff in statu nascendi, der hier bei hoher Temperatur zur Geltung kommt, sind jedoch eigentlich im grofsen ganzen nur die direkten Abkömmlinge des Benzols. Der Benzolring ist ja auch nach allen anderen Methoden aufserordentlich viel schwerer hydrierbar, als der Doppelring des Naphtalins, der Dreiring des Anthracens u. s. w. Die leichtere Hydrierbarkeit macht sich bei letzteren hier wie auch in sonstigen Fällen um so mehr geltend, je stärker sie substituiert sind.

Will man die oxydierende Wirkung der Schmelze möglichst hintanhalten, so thut man gut, ihr Eisenfeile, vielleicht auch Zinkstaub zuzusetzen.

Daran wollen wir Mitteilungen über die verschiedene Wirkungsweise von mehr oder weniger konzentriertem sowie überhaupt von Ätzkali und Ätznatron schliefsen. Dem Verfasser will es gut scheinen, im allgemeinen im Laboratorium lieber Ätzkali zu verwenden, während die Technik das billigere Ätznatron vorziehen mufs. Ein Zusatz von Kalk als Lockerungsmittel für die Schmelzen ist auch manchesmal ins Auge zu fassen.

Die passendste Schmelztemperatur wird für jeden Spezialfall besonders festgestellt werden müssen, wenn auch analoge Fälle Anhaltspunkte geben.

Von besonderem Werte ist die Möglichkeit des partiellen Verschmelzens von Sulfogruppen, also der Ersatz der einen oder zweier durch Hydroxyl, während die andere bezw. die dritte unangegriffen bleibt. Dabei kommt auch hier wieder sehr das Verhalten von der Sulfogruppe benachbarten Gruppen, namentlich Amidogruppen und von benachbarten Halogenen in Betracht. Werden wir doch sehen, dafs in Amidosulfosäuren unter bestimmten Bedingungen sogar Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden,

während Sulfogruppen unangegriffen bleiben, und dafs sich dem ganz entsprechend die Chlornaphtalinsulfosäure verhält.

Stets wird, das sei wiederholt, die Ausbeute der Schmelze durch gutes Rühren und die dadurch erzielte völlige mechanische Durchdringung der Substanzen während des Schmelzprozesses auf das günstigste beeinflufst.

Oxydations- und Reduktionswirkung in der Schmelze.

In der Alkalischmelze läuft also neben den anderen Vorgängen, wenn die Temperatur genügend hoch wird, stets eine Oxydation unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung her, die ihren Ursprung in der Zerlegung von Wasser in H_2 und O hat. Schon Varrentrapp[1] fand, dafs Ölsäure nach folgender Gleichung in der Kalischmelze Palmitinsäure und Essigsäure liefert

$$C_{17}H_{33}{-}COOH + 2\,KOH = C_{15}H_{31}{-}COOK + CH_3{-}COOK + H_2.$$

Dieses Verfahren ist sogar eine Zeit lang technisch verwertet worden, um aus der flüssigen Ölsäure die zur Kerzenfabrikation brauchbare Palmitinsäure zu gewinnen.

Ein weiteres und sehr bekannt gewordenes Beispiel der Oxydationswirkung der Schmelze ist das Entstehen von Bioxyanthrachinon $C_{14}H_6O_2{<}{}^{OH}_{OH}$, das ist doch das Alizarin, aus Antrachinonmonosulfosäure $C_{14}H_7O_2{-}SO_3H$ auf diesem Wege. Der Verlauf der Reaktion ist also hier

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3{-}SO_3H + 2\,NaOH = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)_2 + Na_2SO_3 + H_2$$

ein solcher, dafs gleichzeitig mit der Oxydationswirkung der Schmelze in ihr Wasserstoff disponibel wird. Dieser wird nun in statu nascendi den Dreiring angreifen, und einen Teil des entstandenen Bioxyanthrachinons in Hydroderivate oder wohl auch wieder in Antrachinon überführen.

Es war daher von einschneidender Bedeutung für diese Industrie, als Koch in einer rheinischen Farbenfabrik fand, dafs der Zusatz oxydierender Agentien zur Schmelze diese Reduktionswirkung zu beseitigen vermag. Das beste derartige Mittel ist das Kaliumchlorat. Die Ausbeute an Alizarin aus der Anthrachinonmonosulfosäure steigert sich dadurch bis fast zur theoretischen

$$3\,C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3{-}SO_3Na + 9\,NaOH + 2\,KClO_3$$

$$= 3\,C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(ONa)_2 + 3\,Na_2SO_4 + 2\,KCl + 6\,H_2O.$$

[1] *Ann.* 35. 196.

Die Dauer der Schmelze beträgt in der Technik, wo sie bei 160—170° nach Zugabe von etwas Wasser unter Rühren ausgeführt wird, $2^1/_2$—3 Tage.

Sind die in der Schmelze vorhandenen Stoffe durch diesen Wasserstoff in statu nascendi so gut wie unangreifbar, so werden, wie leicht verständlich ist, unter passenden Bedingungen auch ohne Zusatz oxydierender Mittel vorzügliche Ausbeuten erhalten. So fand DEGENER,[1] dafs, wenn man benzolsulfosaures Kalium $C_6H_5SO_3K$ mit 6KOH eine Stunde auf 252° erhitzt, die Ausbeute an Phenol 96% der Theorie erreicht.

Schmilzt man aber Phenol als solches statt mit Kalihydrat mit Natronhydrat bei hoher Temperatur, so vermag es der Oxydationswirkung, der es also in Gegenwart von Kaliumhydroxyd, wie die Ausbeute des DEGENERschen Verfahrens beweist, bei diesem Prozess während seines Verlaufes bis zum Schlusse durchaus widersteht, nicht Stand zu halten. Schmilzt man nämlich nach BARTH und SCHREDER[2] Phenol mit der sechsfachen Menge Natriumhydroxyds, so bemerkt man, dafs das gebildete Phenolnatrium lange Zeit auch bei ziemlich hoher Temperatur als ölige Schicht auf dem geschmolzenen Alkali schwimmt. Nach und nach beginnt ein leichtes Schäumen von sich entwickelndem Wasserstoffgas, welches bald stärker wird und unter Braunfärbung die Schmelze in eine feinblasige homogene Masse verwandelt. Nachdem dieses Stadium einige Zeit gedauert hat, und der Schaum einzusinken beginnt, entfernt man das Feuer. Die erkaltete Schmelze trägt man in verdünnte Schwefelsäure ein und trennt die sich ausscheidenden Massen durch Filtration. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt und aus diesem etwa 20% des angewendeten Phenols C_6H_5—OH an Trioxybenzol $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ (der Hauptsache nach Phloroglucin) erhalten. Der Erfolg dieser Schmelze zeigt also die starke Oxydationswirkung.

Gelegentlich werden auch statt der Natrium- oder Kaliumsalze Calciumsalze mit Alkali verschmolzen. So löste WEBER[3] das Calciumsalz einer α-Naphtalindisulfosäure in einem ziemlich geräumigen Kolben in möglichst wenig Wasser, versetzte mit der $2^1/_2$fachen Menge an Ätznatron, erhitzte im Ölbad und steigerte die Temperatur auf 290—300° unter häufigem Rühren. Leitete er während der Zeit Wasserstoffgas durch den Kolben, so blieb die Masse ganz weifs und lieferte ohne weiteres reines Dioxynaphtalin.

Auch Bleisalze lassen sich mit Kalihydrat erfolgreich verschmelzen.

Im Abschnitt „Lösungsmittel“ im ersten Teile des Buches (S. 135) haben wir die TIEMANN-REIMERsche Aldehydsynthese aus Phenol, Chloroform und Natronlauge ausführlich kennen gelernt. Nimmt man in ihr an Stelle des Phenols eine Phenolkarbonsäure, z. B. Salicylsäure, so erhält man sogleich eine Aldehydsäure

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + CHCl_3 + 4NaOH = C_6H_3\begin{cases}OH & (1)\\COONa & (2)\\CHO & (4)\end{cases} + 3NaCl + 3H_2O,$$

wobei auch hier der Aldehydrest CHO entweder in die p- oder o-Stellung zum Phenolhydroxyl tritt. Die Oxydation dieses Aldehydrestes nun zur

[1] *J. pr. Ch.* 2. 20. 300. — [2] *B.* 12. 418. — [3] *B.* 14. 2206.

Karboxylgruppe, und damit die Überführung der Aldehydosalicylsäure in Oxyisophtalsäure $C_6H_3\begin{cases} OH & (1) \\ COOH & (2) \\ COOH & (4) \end{cases}$ erfolgt nach TIEMANN und REIMER[1] am besten und nahezu quantitativ auf dem Wege des Verschmelzens mit Alkali. Sie verwendeten auf 1 Teil der Orthoaldehydosalicylsäure 10—15 Teile Kalihydrat, denen eine kleine Menge Wasser zugefügt wurde. Das Schmelzen wird nach dem Eintragen der zu oxydierenden aldehydartigen Verbindungen höchstens 6—8 Minuten fortgesetzt. Nach dem Erkalten lösen sie die Schmelzen in Wasser, geben Salzsäure zu, der gröfste Teil der Dikarbonsäure fällt aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther. Auch hier zeigt wieder die vorzügliche Ausbeute, dafs der einfache Benzolkern trotz der stärkeren Substituierung für hydrierende Wirkungen sehr schwer zugänglich ist.

Ebenso lassen sich manche aromatischen Ketone in die ihnen nahestehenden Säuren mit bestem Erfolg durch die Kalischmelze überführen, wobei einfache Wasseraddition stattfindet. So erhielten PICTET und ANKERSMIT[2] im Anschlufs an Arbeiten von SCHMITZ[3] quantitativ aus Diphenylketon

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO + H_2O = \begin{matrix} C_6H_4-COOH \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Orthophenylbenzoesäure, als sie 30 g mit Wasser angefeuchtetes Kali eben bis zum Schmelzen erhitzten, 6 g Diphenylketon auf einmal eintrugen, und die Schmelze während des Abkühlens rührten, bis sie anfing fest zu werden. Die so erhaltene Masse wird noch einmal erhitzt und einen Augenblick geschmolzen erhalten. Dann löst man in Wasser. Ein Teil des phenylbenzoesauren Kaliums scheidet sich aus. Auf Zugabe von Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch ist, geht fast alles in Lösung. Man filtriert und löst den Rest des Kaliumsalzes durch Auswaschen mit Wasser. Auf dem Filter hinterbleibt dann nur ein wenig unangegriffenes Diphenylketon. Die Ausbeute ist, abgesehen von diesem, quantitativ.

Verwendung von Lauge an Stelle festen Alkalis.

Was wir bisher durch Schmelzen mit Alkali erreicht sahen, mag auch in manchen Fällen schon durch Anwendung sehr starker Lauge erzielt werden können. Wenn auch im Laboratorium die Ausführung der Verfahrens sich öfters weit unbequemer als das Schmelzverfahren gestaltet, weil die Anwendung von Einschlufsröhren nötig wird, so ermöglichen die Autoclaven in der Technik sie ohne weitere Mühe. Die Methode bietet den oft grofsen Vorteil, unter Druck arbeiten zu können, welcher günstig auf die Ausbeute wirkt.

ROEMER und SCHWARZER[4] stellten z. B. Isoanthraflavinsäure durch Verschmelzen von β-anthrachinonbisulfosaurem Natrium mit Kalilauge unter Druck dar, wobei, wie sie sagen, die Temperatur und die Konzentration so gehalten wurden, dafs sich möglichst wenig Isopurpurin bildete.

---

[1] *B.* 10. 1568. — [2] *Ann.* 266. 143. — [3] *Ann.* 193. 120.
[4] *B.* 15. 1401.

Weiter liefert 1 Teil Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäure[1] in ein schmelzendes Gemisch von 2 Teilen Ätznatron und 1 Teil Wasser eingetragen, nachdem sie $^1/_2$ Stunde bei einer Temperatur von 280—290° damit verschmolzen ist, das entsprechende Dimethyl-α-amidonaphtol. Denselben Erfolg erzielt man aber wenn man die Einwirkung einer verdünnteren Lauge auf die Säure im Druckgefäfs vor sich gehen läfst.

Dazu kommt nun, dafs nicht immer schmelzendes und konzentriertes Alkali wie verdünntes wirken. Wenn man z. B. die $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure[2]

OH NH$_2$

HO_3S SO_3H

mit Alkalien oder mit konzentrierter Natronlauge mit oder ohne Druck verschmilzt, entsteht glatt eine Amidodioxynaphtalinsulfosäure

OH NH$_2$

OH SO_3H .

Beim Ersatz aber der konzentrierten durch eine stark verdünnte Natronlauge verläuft die Reaktion anders und man erhält unter Ammoniakabspaltung die $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure

OH OH

HO_3S SO_3H ,

die wegen ihrer ganz erstaunlichen Verwendbarkeit für Farbenerzeugung den Namen Chromotropsäure[3] erhalten hat. Die zur Verwendung kommende Natron- oder Kalilauge darf nicht über 10% stark, wohl aber darf sie schwächer sein, und die Temperatur wird am besten so reguliert, dafs der Druck im Autoclaven 22—27° Atmosphären beträgt, was bei 260—280° der Fall ist.

Ätzkali- und Ätznatronwirkungen.

Im vorangehenden erfuhren wir, dafs benzolsulfosaures Kalium beim Verschmelzen mit Ätzkali 96% an Phenol giebt. Verwendet man an Stelle von Ätzkali Ätznatron, und hält die Temperatur möglichst niedrig, so ist die Ausbeute trotzdem nicht über 25% zu bringen.

Comstock und Königs[4] hatten so lange aus dem Apocinchen sehr schlechte Ausbeuten an Oxyapocinchen erhalten, als sie es mit Ätznatron schmolzen. Bei Verwendung von Ätzkali erhielten sie aber, als sie 6 g Apocinchen mit 50 g Ätzkali und 10—15 ccm Wasser im Nickeltiegel geschmolzen

---

[1] *D. R.-P.* 50142. — [2] *D. R.-P.* 68721. — [3] *D. R.-P.* 69095.
[4] *B.* 20. 2685.

hatten, 4,5 g krystallisiertes Oxyapocinchen. Sie hatten so lange erhitzt, bis die Masse zu einem steifen braunen Schaum geworden war, und eine Probe sich klar in Wasser löste. Diese Lösung gab beim Kochen keine harzige Ausscheidung mehr, wie das zu Anfang der Schmelze der Fall ist, sondern feste Flocken, und aus ihrem Filtrat fielen auf Ammoniakzusatz nur noch Spuren von unverändertem Apocinchen aus.

Die hohe Temperatur, bei der sich die Alkalischmelzen vollziehen, mufs leicht zu Umlagerungen Veranlassung geben können. Man nimmt nun an, dafs in Natriumhydroxydschmelzen seltener Umlagerungen als in Kaliumhydroxydschmelzen stattfinden. Eine Hauptstütze für diese Annahme kann das erste Salicylpatent abgeben. Kolbe[1] hat ja bekanntlich gezeigt, dafs bei seiner Art der Darstellung dieser Säure Phenolnatrium und Kohlensäure Salicylsäure also Orthooxybenzoesäure geben, während die Anwendung von Phenolkalium nicht zu ihr, sondern zur Paraoxybenzoesäure führt. Durch besondere Versuche ist auch festgestellt worden, dafs bei 220° salicylsaures Kalium

COOK (Benzolring, OH in ortho-Stellung) sich umlagert zu COOK (Benzolring, OH in para-Stellung)

paraoxybenzoesaurem Kalium, während salicylsaures Natrium bei dieser Temperatur unverändert bleibt.

Wenn also auch Umlagerungen bei Kalischmelzen häufiger vorkommen sollen, so ist das aber durchaus keine zuverlässige Regel, und wenn man die Bedingungen richtig einhält, so kann man gerade in gemischten Schmelzen manches Produkt, ohne dafs Isomere entstehen, in quantitativer Ausbeute erhalten. Wenn man will, kann man hierbei im Kali blofs das die Schmelze erleichternde, und im Natron das den etwaigen Umlagerungen entgegenwirkende Mittel sehen.

So ist die beste, weil bequemste und zugleich quantitativ verlaufende Darstellung der m-Oxybenzoesäure diese. Man verwandelt nach Offermann[2] Benzoesäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Benzoesulfosäure, die aus der hernach verdünnten Flüssigkeit durch Aussalzen mit Kochsalz als saures m-benzoesulfosaures Natrium erhalten wird. Die beste Art seiner Weiterverarbeitung zur Metaoxybenzoesäure ist dann folgende. 500 g Sulfonat $C_6H_4 < {COOH \atop SO_3Na}$ werden mit 200 ccm konzentrierter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und mit noch 100 g festem gepulvertem Ätznatron verrieben. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird pulverisiert und in 500 g eben zum Schmelzen erhitztes Kalinatron eingetragen. Unter fortwährendem Rühren wird die Schmelze allmählich auf 210—220° erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden erhalten. Die erkaltete Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, worauf sich die m-Oxybenzoesäure krystallinisch abscheidet. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser wird sie aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Waschwasser und

[1] *D. R.-P.* 426. — [2] *Ann.* 280. 7.

Mutterlaugen werden mit Äther ausgeschüttelt, der noch reichlich von ihr hinterläfst. Gesamtausbeute 93% der Theorie.

Ein weiteres Beispiel der verschiedenen Wirksamkeit von Ätzkali und Ätznatron bildet folgende Beobachtung. Durch fortgesetzte Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoltrisulfosäure bei verschiedenen Temperaturen kann zuerst eine, dann auch die zweite SO_3H-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt werden, es gelingt aber nicht für den dritten Schwefelsäurerest eine dritte OH-Gruppe einzuführen. Die Substanz wird bei diesem Versuche stets fast vollständig verbrannt. Schmelzendes Ätznatron verhält sich aber, wie Barth und Schreder[1] gefunden haben, anders. Erhitzt man die Trisulfosäure mit einem Überschufs von ihm, so tritt starkes Schäumen ein, und giebt man später den erkalteten Schmelzkuchen in verdünnte Schwefelsäure, so erhält man 25—30% an Phloroglucin (Trioxybenzol).

Partielles Verschmelzen.

Schon aus dem des Zusammenhanges halber im vorangehenden Mitgeteilten ist zu ersehen, dafs es bei Anwesenheit mehrerer Sulfogruppen gelingt, eine nach der anderen durch Hydroxyl zu ersetzen bezw. auf diesem Wege z. B. von einer Disulfosäure zu einer Oxymonosulfosäure zu kommen.

Wenn nun auch oft die Temperaturen oder auch der Zeitaufwand zwischen dem Ersatz der ersten und der weiteren Sulfogruppen durch die Hydroxylgruppe so stark voneinander abweichen, dafs der Punkt der Abspaltung nur der einen von ihnen nicht schwer zu treffen ist, so kann es doch auch nötig werden, ihn genauer festzustellen. In solchen Fällen verfolgt man den Fortgang der Reaktion dadurch, dafs man von Zeit zu Zeit die Menge des gebildeten Natriumsulfits auf titrimetrischem Wege bestimmt. Doch giebt Friedländer[2] an, dafs man hierbei häufig die schweflige Säure aus einer angesäuerten Probe der Schmelze durch Übertreiben wird isolieren müssen, indem die sonst in der Lösung neben ihr vorhandenen, organischen Substanzen auch Jod absorbieren, und die Endreaktion fehlerhaft machen werden.

Der Abbau von Naphtalintrisulfosäure[3] verläuft nach Gürke und Rudolph folgender Art: Erhitzt man 1 Teil des Natriumsalzes der Säure mit der Hälfte seines Gewichts an Ätznatron und ebensoviel Wasser im Ölbade mehrere Stunden auf 170—180°, wobei es vorteilhaft ist, in geschlossenen Gefäfsen zu arbeiten, um ein Entweichen des Wassers und damit ein Trockenwerden der Masse zu verhindern, so enthält die Schmelze nunmehr ein Gemisch von Naphtoldisulfosäuren.

Löst man 100 kg naphtalintetrasulfosaures Natrium[4] in möglichst wenig Wasser, fügt ca. 60 kg Ätznatron zu, erhitzt dann etwa 6 Stunden auf 180°, giefst hierauf die Schmelze in Wasser, säuert an, zersetzt durch Kochen das gebildete schwefligsaure Natrium und stumpft hierauf die Säure mit Soda ab, so hat man das Natriumsalz einer Naphtoltrisulfosäure in Lösung. Übersteigt man aber beim Schmelzen der naphtalintetrasulfosauren Salze mit Alkali die Temperatur von 200°, so geht die zuerst gebildete Naphtoltrisulfosäure in Dioxynaphtalindisulfosäure über.

---

[1] *B.* 12. 422. — [2] *B.* 29. 38. — [3] *D. R.-P.* 38281. — [4] *D. R.-P.* 40893.

Friedländer und Zakrezwski[1] verschmolzen die β-Naphtoldisulfosäure

SO_3Na (Naphtalinring) OH, SO_3Na + 2 NaOH = SO_3Na (Naphtalinring) OH, ONa + Na_2SO_3 + H_2O.

mit Ätznatron bei 220—230°. Hierdurch wird eine Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt, und es entsteht 2.3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure. Um eine gleichmäfsigere Mischung und Temperatur zu erzielen, empfiehlt es sich (wie stets bei derartigen Operationen in Laboratorien), die Menge des Alkalis eines auf ein solches Verfahren bezüglichen Patents höher zu nehmen, als in diesem angegeben ist, weil keine so guten Mischapparate zur Verfügung stehen. Sie erhitzten also trockenes β-naphtoldisulfosaures Natrium mit 5 bis 6 Teilen Ätznatron und wenig Wasser unter Umrühren auf 220—230°. Die Beendigung der Reaktion ist an dem Aufhören des Schäumens und dem Dünnwerden der Schmelze zu erkennen. Dieselbe wird in Wasser gelöst, nahezu neutralisiert und filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich dann aus dem heifsen Filtrat auf geringen Salzsäurezusatz das in Kochsalzlösung nahezu unlösliche dioxynaphtalinmonosulfosaure Natrium ab. Die Umsetzung ist so gut wie quantitativ.

Zu den Disulfosäuren, die sich leicht partiell[2] verschmelzen lassen, gehören die, welche man aus dem Anthrarufin bezw. Chrysazin[3] erhalten kann. Als erstes Einwirkungsprodukt erhält man Trioxyanthrachinonsulfosäuren, als Endprodukt Tetraoxyanthrachinone. So entsteht z. B. aus der Anthrarufindisulfosäure zunächst die Trioxysulfosäure

OH, OH (Benzolring) —CO—, —CO— (Benzolring) OH, SO_3H ,

und vollständig analog verläuft das Verschmelzen der Chrysazindisulfosäure. Man erhält auch hier zunächst folgende Monosulfosäure

SO_3H, OH (Benzolring) —CO—, —CO— (Benzolring) OH, OH .

Das partielle Verschmelzen der Anthrarufindisulfosäure zur Oxyanthrarufinsulfosäure wird z. B. folgender Art ausgeführt:

5 kg anthrarufindisulfosaures Natrium werden in 25 kg Ätzkali und ebensoviel Wasser gelöst und so lange auf 180—210° erwärmt, bis die Schmelze plötzlich zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Bei diesem Punkte wird die Reaktion unterbrochen, erkalten gelassen und mit verdünnter Säure zersetzt. Man erhält auf diese Weise das saure Kaliumsalz der Oxyanthra-

[1] *B.* 27. 762. — [2] *D. R.-P.* 103686. — [3] *D. R.-P.* 96364 u. 100136.

rufinsulfosäure in krystallinischer Form, welches man aus Wasser umkrystallisiert.

Aus der Chrysazindisulfosäure läfst sich die entsprechende Trioxyanthrachinonsulfosäure auf gleiche Weise darstellen, man verschmilzt hier mit Alkali bei 140—190°, bis sich eine Probe in Wasser mit violetter Farbe auflöst.

Im weiteren Verfolg dieser Untersuchung wurde dann also gefunden,[1] dafs bei Anwendung energischerer Reaktionsbedingungen, wie höherer Temperatur oder längerer Zeitdauer der Alkalischmelze nicht eine, sondern beide Sulfogruppen durch Hydroxyle ersetzt werden, und man zu Tetraoxyanthrachinonen folgender Konstitution gelangt:

OH
—CO— OH
OH —CO—
OH

OH OH
OH —CO— OH
—CO— .

Die so erhaltenen Tetraoxyanthrachinone zeichnen sich durch grofse Krystallisationsfähigkeit aus.

Zum Beispiel werden 5 kg chryazindisulfosaures Kalium in eine Lösung von 30 kg Ätzkali in 30 kg Wasser eingetragen, und so lange bei 210 bis 280° verschmolzen, bis sich eine im Wasser verteilte Probe mit blauer Farbe auflöst. Man läfst nun erkalten, löst die Schmelze in Wasser und fällt durch Säuren das Tetraoxyanthrachinon 1.2.7.8 aus. Am besten erhält man es durch Umkrystallisieren aus Eisessig rein. Durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung (s. im Kapitel „Oxydation") wird das Produkt glatt in Hexacyanin, wie dieses Hexaoxyanthrachinon genannt wird,

OH OH
HO —CO— OH
—CO—
OH OH

übergeführt, während das Tetraoxyanthrachinon 1.2.5.6 aus Anthrarufindisulfosäure, dessen Darstellung vollständig analog verläuft, bei nachheriger Oxydation das isomere Hexaoxyanthrachinon

OH OH
—CO— OH
HO —CO—
OH OH

liefert.

Ein weiteres Beispiel dafür, dafs, wenn direktes Verschmelzen mit Alkali zur Abspaltung mehrerer Sulfogruppen führt, verdünntes Alkali noch einen partiellen Erfolg zu ermöglichen vermag, bietet uns folgende Mitteilung.

Ebert und Merz[2] hatten 1876 noch angegeben, dafs beim Erhitzen von α-Naphtalindisulfosäure mit Alkalien beide Sulfogruppen abgespalten werden

[1] *D. R.-P.* 103988. — [2] *B.* 9. 610.

und immer nur Dioxynaphtalin entsteht. Doch wurde später gefunden, dafs es nach folgendem Verfahren gelingt, das Zwischenprodukt, also eine Naphtolmonosulfosäure $C_{10}H_6.OH.SO_3H$ zu erhalten.

Hierfür werden 100 kg α-naphtalindisulfosaures Natrium[1] mit dem vierfachen Gewicht einer 50 prozentigen Natronlauge angerührt, und wird die Schmelze so lange auf 200—250° erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Äther abgiebt. Die Schmelze wird in ca. 1000 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die schweflige Säure verjagt. Beim Erkalten krystallisiert hierauf das naphtolmonosulfosaure Natrium aus.

Dafs eine neben der Sulfogruppe am Naphtalinkern vorhandene Karboxylgruppe den Verlauf der Reaktion an sich nicht stört, folgt daraus, dafs der Ersatz einer Sulfogruppe in der 1.2.4.7-Naphtolkarbondisulfosäure durch eine Hydroxylgruppe

OH — SO_3H — COOH — SO_3H OH — OH — COOH — SO_3H ,

also ihre Überführung in eine Dioxynaphtoëmonosulfosäure nach Friedländer und Zinberg[2] leicht und glatt beim Verschmelzen der Disulfosäure mit ca. 4 Teilen Ätznatron bei 220—240° vor sich geht. Der Verlauf der Reaktion läfst sich an dem zunehmenden Dickerwerden der Schmelze erkennen, und an der fortschreitenden Bildung von Natriumsulfit Na_2SO_3, welche man hier titrimetrisch verfolgt.

Verschmelzen von Amidosäuren.

Die erste Beobachtung der für die Farbenindustrie so wichtigen Entdeckung der partiellen Natronschmelze haben Ebert und Merz[3] 1877 an der β-Naphtalindisulfosäure gemacht. Daran schlofs sich 1887 die noch weit wichtigere Beobachtung, dafs auch Amidosulfosäuren das Verschmelzen trotz ihrer Amidogruppe ohne Schädigung dieser vertragen, was zuerst an der Metanilsäure $C_6H_4{<}{NH_2\,(1) \atop SO_3H\,(3)}$ und ihrer Überführung in m-Amidophenol $C_6H_4{<}{NH_2\,(1) \atop OH\,(3)}$ festgestellt wurde.

Bantlin[3] hatte früher das m-Amidophenol in Form seines salzsauren Salzes aus dem Nitrophenol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhalten, und mitgeteilt, dafs es sehr zersetzlich sei. Doch ist letzteres nicht richtig beobachtet gewesen, denn wenn man m-Amidophenol durch Verschmelzen von m-Amidobenzolsulfosäure darstellt, erweist es sich als ein ganz beständiger Körper. Man verfährt dazu so, dafs man 20 kg Ätznatron mit 4 kg Wasser in einem gufseisernen Kessel zum Schmelzen erhitzt, in die auf 270° erhitzte Masse 10 kg der scharf getrockneten Metamidobenzolsulfosäure[4] oder deren Natriumsalz einträgt, und die Temperatur der Schmelze während einer Stunde auf 280—290° hält. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst,

[1] *D. R.-P.* 42112. — [2] *B.* 29. 38. — [3] *B.* 11. 2101. — [4] *D. R.-P.* 44792.

mit Salzsäure angesäuert und von harzartigen Stoffen abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das Amidophenol mit Soda oder Natriumbikarbonat in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert. Durch nachheriges einmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Wasser ist es rein.

Behandelt man Dimethylamidobenzolsulfosäure in gleicher Weise, so erhält man das Dimethylamidophenol. Es fällt auf Säurezusatz zur gelösten Schmelze als Öl aus, das bald krystallinisch wird. Durch Destillation im Kohlensäurestrome wird es schliefslich völlig gereinigt.

Zur Umwandlung von Anilin- und Toluidindisulfosäuren in Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren durch Erhitzen mit Alkalien, wobei also nur die eine der beiden Sulfogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden soll

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3Na\\SO_3Na\end{cases} + 2\,NaOH = C_6H_3\begin{cases}NH_2\\ONa\\SO_3Na\end{cases} + Na_2SO_3 + H_2O,$$

verfährt man folgender Art.[1]

100 kg anilindisulfosaures Natrium[2] werden mit 100 kg Ätznatron und ebensoviel Wasser im Autoclaven 6 Stunden auf 200^0 erhitzt. Aus der erkalteten, mit Salzsäure angesäuerten Schmelze scheidet sich die Amidophenolsulfosäure aus. Sie wird am besten in Form ihres Natriumsalzes umkrystallisiert.

100 kg p-toluidindisulfosaures Natrium (durch Sulfieren von p-Toluidin erhalten) werden mit 200 kg 50 prozentiger Natronlauge im Autoclaven auf 200^0 erhitzt. Die gebildete Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Amidokresolsulfosäure wird durch Umlösen gereinigt.

Die Übertragung der Reaktion auf die Naphtalinreihe ergab dann aus Naphtylaminmono-di- und trisulfosäuren neue Amidonaphtole oder deren Mono- und disulfosäuren, welche infolge der gleichzeitig vorhandenen Oxy- und Amidogruppe für die Farbstoffindustrie von besonderem Werte geworden sind.[3]

Lange Zeit hatte hier die Erfahrung gelehrt, dafs solche α-Amido-α-sulfosäuren des Naphtalins, welche die Sulfogruppe nicht im gleichen Kern enthalten, wie z. B. die α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure,

$$C_{10}H_6(NH_2)(SO_3K) + KOH = C_{10}H_6(NH_2)(OH) + K_2SO_3$$

beim Verschmelzen mit Ätzalkalien unter Erhaltung der Amidogruppe die Sulfogruppe gegen Hydroxyl austauschen, wodurch das entsprechende Amidonaphtol entsteht. Ebenso verhält sich die α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure.[4] Auch bei Eintritt einer weiteren Sulfogruppe bleibt dieses Verhalten mafsgebend, so bildet die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\,\alpha_4$-disulfosäure[5] beim Verschmelzen mit Ätzalkalien $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Man nahm an, dafs ein Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl

---

[1] *D. R.-P.* 74111. — [2] *Ann.* 198. 21. — [3] *B.* 25. R. 1010.
[4] *D. R.-P.* 55404. — [5] *D. R.-P.* 63074.

unter Erhaltung der Sulfogruppe beim Erhitzen mit Alkalien bei den α-Naphtylamin-α-sulfosäuren nur dann stattfindet, wenn die Sulfogruppe in Parastellung zur Amidogruppe steht, vorausgesetzt, dafs nicht, wie in dem soeben angeführten Fall leicht durch Hydroxyl ersetzbare Sulfogruppen ihren Einflufs ausüben. So giebt die α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure[1]

$$C_{10}H_6(NH_2)(SO_3K) + HOH = C_{10}H_6(OH)(SO_3K) + NH_3,$$

ebenso bleibt in der von der genannten Naphtylaminsulfosäure sich ableitenden α-Naphtylamin-$\alpha_2\,\alpha_3$-disulfosäure, die in der α-Stellung befindliche Sulfogruppe intakt,[2] während die α-Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird. Da wurde denn im Jahre 1891 konstatiert, dafs die α_1-α_4-Amidonaphtolmonosulfosäure[3] von der Formel

$$C_{10}H_5(NH_2)(OH)(SO_3K) + HOH = C_{10}H_5(OH)(OH)(SO_3K) + NH_3$$

beim Verschmelzen mit Alkalien die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauscht, und in die entsprechende $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure übergeht.

Weiter zeigte sich, dafs die $\alpha_1\,\beta_2\,\beta_3\,\alpha_4$-Naphtylamintrisulfosäure[4]

$$C_{10}H_4(SO_3K)(NH_2)(SO_3K)(SO_3K) + KOH = C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3K)(SO_3K) + K_2SO_3$$

beim Verschmelzen mit 2 Teilen Ätznatron im offenen Gefäfs oder beim Erhitzen mit 1—0,5 Teilen 40 prozentiger Natronlauge unter Druck bis auf 210° glatt in die α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure übergeht, ohne dafs die Amidogruppe angegriffen wird.

Auch wenn man in der Amidogruppe beide Wasserstoffe durch Methyl ersetzt, kann sich die Dimethylamidogruppe in der Schmelze als beständig erweisen.

Trägt man nämlich 10 kg Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure[5] oder ihr Natriumsalz $C_{10}H_6.SO_3Na.N<^{CH_3}_{CH_3}$ in ein schmelzendes Gemisch von 20 kg Ätznatron und 10 kg Wasser ein, und erhält die Temperatur so lange bei 280—290°, bis eine mit Salzsäure angesäuerte Probe keine Abscheidung von unveränderter Sulfosäure mehr ergiebt, so verläuft die Reaktion sehr glatt und ist nach ca. $^1/_2$ Stunde beendet. Man löst sodann in 60 Liter Wasser, neutralisiert teilweise mit Salzsäure, filtriert, und säuert nunmehr schwach an,

---

[1] *D. R.-P.* 46307. — [2] *D. R. P.* 41957. — [3] *D. R.-P.* 62289.
[4] *D. R.-P.* 69722. — [5] *D. R.-P.* 50142.

worauf das Dimethyl-α-amidonaphtol $C_{10}H_6.OH.N<^{CH_3}_{CH_3}$ mit Soda ausgefällt, abfiltriert und getrocknet wird. Nimmt man an Stelle von Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure die Monoäthyl- oder Diäthyl-α-naphtylaminmonosulfosäure, so erhält man auf analoge Weise Monoäthyl- bezw. Diäthyl-α-amidonaphtol.

Es ist vorauszusehen, dafs manche Amidogruppe nicht ganz durch die Alkalischmelze zerstört, sondern dafs sie unter passenden Bedingungen mit in den Verlauf der Reaktion verwickelt werden wird. Darauf beruhen alle diejenigen Indigosynthesen, die zum Ziele zu gelangen suchen, indem sie auf dem Wege der Alkalischmelze Amidosäuren, die zufolge der Anordnung ihrer Atomkomplexe dazu geeignet erscheinen, für die Indigodarstellung haben nutzbar machen wollen.

Bekanntlich ist neuerdings die Aufgabe auf einem an die Chinolinsynthese erinnernden Wege, welchen wir im Abschnitt „Kondensation“ beim Kaliumhydroxyd finden, in höchst beachtenswerter Weise seitens deutscher Fabriken gelöst, während in Frankreich ein Verfahren, welches vom Nitrobenzaldehyd ausgeht, zur technischen Ausgestaltung gelangt ist. Daher finden wir später viele Methoden, die sich gerade mit der Darstellung dieses Aldehyds zumeist auf dem Wege der Oxydation beschäftigen. Die gesamten Mitteilungen im Buche über den Indigo werden mittels des Hauptregisters leicht aufzufinden sein.

Die hier mitgeteilten 3 Schmelzverfahren, aufser denen aber noch sehr viele andere patentiert worden sind, sind durch Variierung der Ausgangsmaterialien ihrerseits einer höchst interessanten weiteren Ausgestaltung zur Gewinnung von sozusagen komplizierteren Indigos fähig, wie Versuche neuesten Datums[1] gezeigt haben.

Heumann[2] führte seine Schmelze zur synthetischen Gewinnung des Indigo, dessen aufgelöste Formel wir hier wiedergeben:

$$NH \quad NH$$
$$C{=}C$$
$$CO \quad CO$$

folgender Art aus: Ein Teil Phenylamidoessigsäure $C_6H_5.NH.CH_2.COOH$, oder so geschrieben, dafs ihr Atomkomplex auf den Indigoatomkomplex hindeutet,

$$NH$$
$$CH_2$$
$$COOH$$

wird mit 3 Teilen Ätzkali und 1 Teil Wasser unter Umrühren geschmolzen. Nachdem bei 180—200° die Masse sich gelb, dann feurig gelbrot zu färben begonnen hat, erhitzt man weiter, bis die Tiefe der Farbe nicht mehr zu-

[1] *B.* 33. 996. — [2] *B.* 23. 3434.

nimmt. Hernach trägt man die erkaltete Schmelze in etwa 200 Teile Wasser ein und leitet in die Lösung einen Luftstrom, bis durch diese Oxydation eine Vermehrung an Indigo, der sich hierbei aus seiner im Schmelzprozeſs entstandenen farblosen Vorstufe (seinem Reduktionsprodukt) bildet, nicht mehr wahrnehmbar ist.

In der Patentbeschreibung hat das Verfahren folgende Gestalt angenommen. Man erhitzt 1 Teil Phenylamidoessigsäure mit trocknem Ätzkali bei möglichst vollständigem Luftabschluſs z. B. in einer Retorte[1] zum Schmelzen und steigert die Temperatur auf 260°. Unter Aufschäumen und Dampfentwickelung färbt sich die Schmelze tief orangegelb. Rascher wird dieser Punkt erreicht, wenn man die Temperatur weiter auf 300 oder 350° steigert. Die angegebene Menge braucht nicht streng festgehalten zu werden, man kann etwas weniger aber auch mehr Kali verwenden, und wird zum gleichen Resultat kommen, nur die Ausbeute an Indigo wird dadurch beeinfluſst. Während der Schmelzoperation werden Proben genommen und in Wasser gebracht. Vermehrt sich die bei Luftzutritt momentan stattfindende Indigoausscheidung nicht weiter, so läſst man die Schmelze erkalten und löst sie in Wasser, während gleichzeitig ein Luftstrom eingeleitet wird. Der abgeschiedene Indigo wird abfiltriert, zuerst mit Wasser, dann mit salzsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Fränkel und Spiro[2] kommen zum Indigo, indem sie von der Äthylendianthranilsäure ausgehen, welche durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Anthranilsäure erhalten wird.

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix} + C_2H_4Br_2 = C_6H_4\begin{matrix}NH-CH_2-H_2C-NH\\COOH\qquad\quad COOH\end{matrix}C_6H_4 + 2HBr,$$

indem sie 1 Teil von ihr mit 2—3 Teilen Ätzkali unter möglichstem Luftabschluſs bei über 200° verschmelzen, wobei unter Aufschäumen eine gelbrote Masse entsteht, die nach dem Auflösen in Wasser durch Luftoxydation Indigo liefert.

Der Zusatz von gebranntem Kalk zu Alkalischmelzen mag sich, wie früher erwähnt wurde, öfters bewähren. So erzielt man eine bessere Ausbeute an der Methylindigo liefernden Schmelze von Tolylglycocoll $C_6H_4.CH_3.HN.CH_2.COOH$ mit Ätzkali, wenn man die Menge des Kalkes[3] so bemiſst, daſs die erhitzte Masse noch gut durchgerührt werden kann, wozu etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ des angewendeten Alkalis erforderlich ist. Man verfährt etwa so. Ein Gemenge von 100 Teilen Orthotolylglycocoll, 450 Teilen Ätzkali (oder einem Gemisch gleicher Teile Ätzkali und Ätznatron) und 130 Teilen fein gepulvertem gebranntem Kalk wird in einem eisernen Kessel bei Luftabschluſs und unter Umrühren rasch auf 270° erhitzt, und nun innerhalb 10 Minuten von 270 auf 300° gebracht. Man läſst dann erkalten, löst die Schmelze unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt in Wasser, filtriert von dem Kalk ab und leitet durch die Lösung der Leukobase einen Luft-

---

[1] *D. R.-P.* 54626, siehe auch *B.* 10. 2047. — [2] *D. R.-P.* 83056.
[3] *D. R.-P.* 63310.

strom, bis sich durch die Oxydation der Farbstoff der Indigoreihe vollständig abgeschieden hat.

Verschmelzen von Nitroverbindungen.

Über das Verschmelzen von Nitrokörpern mit Ätzkali ist nicht viel bekannt, indem die Nitrogruppe wohl zumeist die hohe Temperatur nicht verträgt bezw. ihr Sauerstoff als Oxydationsmittel auf den Rest der Verbindung wirken wird.

Weselsky und Benedikt[1] haben aber gefunden, daſs Mononitrophenole $C_6H_4<^{OH}_{NO_2}$ ganz allgemein bei der Einwirkung von schmelzendem Kali in Azophenole $C_6H_4<^{OH}_{N=\!=}{}^{HO}_{=\!=N}>H_4C_6$ übergehen. Sie verfahren etwa folgendermaſsen: 5 g Orthonitrophenol werden in die 4—5 fache Menge mit wenig Wasser geschmolzenen Kaliumhydroxyds eingetragen. Die durch das Nitrophenolkalium rot gefärbte Masse wird nur so weit erhitzt, bis sie sich plötzlich prachtvoll dunkelgrün metallglänzend färbt und unter Ammoniakentwickelung sehr stark zu schäumen beginnt. Die kurz darauf tiefrote Schmelze wird in wenig Wasser gelöst. Durch Schwefelsäure fällt ein Niederschlag, der, nachdem er gut ausgewaschen und getrocknet ist, mit Äther extrahiert wird, welcher nach dem Verdunsten reines Azophenol zurückläſst. (Ausbeute nicht angegeben.)

Verschmelzen halogensubstituierter Verbindungen.

Als Fischli[2] Bromterephtalsäure anhaltend mit Natriumhydroxyd schmolz, erhielt er nach der Gleichung:

$$C_6H_3Br(COOH)_2 + 6\,NaOH = NaBr + 2\,Na_2CO_3 + C_6H_5ONa + 3\,H_2O$$

unter Zerstörung der Säure Phenolnatrium; als er aber zur Mäſsigung der Wirkung Bromterephtalsäure in geschmolzenes Ätznatron eintrug und sogleich erkalten lieſs, bekam er reichliche Mengen von Oxyterephtalsäure, hatte das Verfahren also zum Ersatz des Broms durch Hydroxyl geführt.

Die p-Brommetaoxybenzoesäure geht beim Schmelzen mit Ätznatron schon bei 180—200°

$$C_6H_3(COOH)(OH)(Br) + NaOH = C_6H_3(COOH)(OH)(OH) + NaBr$$

quantitativ in Protokatechusäure (p-Oxy-m-oxybenzoesäure) über.[3]

Schlieſslich ist sehr bemerkenswert, daſs manche halogensubstituierten Monosulfosäuren[4] des Naphtalins beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien viel leichter ihr Halogen als ihre Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauschen, und so kann man mittels des Alkalischmelzverfahrens nicht nur von Disulfosäuren aus, sondern auch auf diesem Wege zu Naphtolsulfosäuren kommen.

---

[1] *B.* 11. 398. — [2] *B.* 12. 621. — [3] *D. R.-P.* 71260. — [4] *D. R.-P.* 77446.

Man erhitzt z. B. 8 kg Natriumsalz der $\alpha_1\,\alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure

Cl

SO_3H

mit 32 kg 25 prozentiger Natronlauge 5 Stunden im Druckkessel auf 200 bis 220°. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, und nach dem Abfiltrieren von ausgeschiedenen Verunreinigungen auf ein Gewicht von 60 kg eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich aus der Flüssigkeit das Natriumsalz der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure

OH

SO_3H

als wenig gefärbte krystallinische Masse ab, die durch einmaliges Umlösen aus 90 prozentigem Alkohol völlig rein erhalten wird.

Mit der zunehmenden Anzahl der Sulfogruppen wird der Austausch des Chloratoms gegen Hydroxyl ganz den allgemeinen Erfahrungen über den Einfluſs von Nachbargruppen entsprechend immer mehr erleichtert. Wenn man nämlich 1 Teil chlornaphtalintrisulfosaures[1] Natrium mit 3 Teilen 12 prozentiger Natronlauge im Druckkessel 7 Stunden nur auf 150° erhitzt, nach dem Erkalten die Schmelze ansäuert und bis zur beginnenden Krystallisation eindampft, so scheidet sich nunmehr das Natriumsalz der Naphtoltrisulfosäure ab.

Wirkung der Fäulnis.

Es sei hier darauf hingewiesen, daſs die sehr merkwürdige Oxydation in der Kalischmelze unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung ihr völliges Analogon in der Zersetzung findet, welche organische Körper, auch das Eiweiſs, durch Fäulnis erleiden.[2]

So zerfällt bei diesem Vorgang, um ein einfaches Beispiel zu bringen, ameisensaures Calcium nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} H\cdot COO \\ H\cdot COO \end{matrix}\!\!>Ca + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + H_4$$

in Calciumkarbonat, Kohlensäure und freien Wasserstoff. Letzterer wirkt, wie in der Kalischmelze, wenn die Möglichkeit dazu vorhanden, hydratisierend, und so liefert essigsaures Calcium bei der Fäulnis nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-COO \\ CH_3-COO \end{matrix}\!\!>Ca + 2H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 2CH_4$$

kohlensaures Calcium, Kohlensäure und Grubengas.

---

[1] *D. R.-P.* 77996.
[2] Nencki, *J. pr. Ch.* 125. 123, und Hoppe-Seiler, *P. Ar.* 12. 1.

Findet die Fäulnis in Gegenwart von Luft statt, so verbindet sich der frei werdende Wasserstoff teilweise mit dem einen Atom der Luftsauerstoffmoleküle zu Wasser, während das zweite Atom O, das dann in statu nascendi vorhanden ist, Veranlassung zu den kompliziertesten Oxydationen giebt.

Die Eiweifskörper liefern aufser vielem anderen beim Faulen Tyrosin (Hydroparacumarsäure), welches LIEBIG[1] auch durch Schmelzen von Kaseïn mit Ätzkali erhielt, ebenfalls ein Beweis für den ähnlichen Erfolg beider Vorgänge.

Zum Schlufs sei auch noch angeführt, dafs der Wasserstoff des Palladiumwasserstoffs, indem er so wie der bei der Fäulnis freiwerdende in statu nascendi wirkend, Sauerstoffmoleküle in Gegenwart organischer Substanzen spaltet, Oxydationswirkungen[2] zu veranlassen vermag. Ja der unter dieser Bedingung erhaltene Sauerstoff ist die aktivste Form des Sauerstoffs, die wir überhaupt kennen, denn er führt bei gewöhnlicher Temperatur, wie BAUMANN[3] festgestellt hat, Kohlenoxyd in Kohlensäure über, was selbst Ozon nicht vermag.

Das Nähere über den Palladiumwasserstoff als Reduktionsmittel erfahren wir im Abschnitt „Reduktion".

Wir finden im Vorangehenden die Überführung

von	in	Seite
Äthylenanthranilsäure	*Indigo*	276
Aldehydosalicylsäure	*Oxyisophtalsäure*	266
Ameisensaurem Calcium	*Calciumkarbonat, Kohlensäure Wasserstoff*	278
Amidobenzolsulfosäure	*Amidophenol*	272
Amidonaphtoldisulfosäure	*Amidodioxynaphtalinsulfosäure*	274
Amidonaphtoldisulfosäure	*Dioxynaphtalindisulfosäure*	267
Amidonaphtolsulfosäure	*Dioxynaphtalinsulfosäure*	274
Anilindisulfosäure	*Amidophenolsulfosäure*	273
Anthrachinondisulfosäure	*Isoanthraflavinsäure*	266
Anthrachinonsulfosäure	*Dioxyanthrachinon*	264
Anthrarufindisulfosäure	*Oxyanthrarufinsulfosäure*	270
Anthrarufindisulfosäure	*Tetraoxyanthrachinon*	271
Apocinchen	*Oxyapocinchen*	267
Benzoesulfosäure	*Oxybenzoesäure*	272
Benzolsulfosäure	*Phenol*	261. 265. 267
Benzoltrisulfosäure	*Dioxybenzolsulfosäure*	269
Benzoltrisulfosäure	*Trioxybenzol*	269
Bromoxybenzoesäure	*Dioxybenzoesäure*	269
Bromterephtalsäure	*Oxyterephtalsäure*	277
Chlornaphtalinsulfosäure	*Naphtolsulfosäure*	278
Chrysazindisulfosäure	*Oxychrysazinsulfosäure*	271
Chrysazindisulfosäure	*Tetraoxyanthrachinon*	271
Dimethylamidobenzolsulfosäure	*Dimethylamidophenol*	273
Dimethylnaphtylaminsulfosäure	*Dimethylamidonaphtol*	267. 274
Dioxyanthrachinondisulfosäure	*Trioxyanthrachinonsulfosäure*	270
Dioxyanthrachinondisulfosäure	*Tetraoxyanthrachinon*	271
Essigsaurem Calcium	*Calciumkarbonat, Kohlensäure, Methan*	278
Gentisin	*Gentisinsäure, Phoroglucin Essigsäure*	261
Kohlenoxyd	*Kohlensäure*	279
Naphtalindisulfosäure	*Naphtolmonosulfosäure*	272
Naphtalindisulfosäure	*Dioxynaphtalin*	265
Naphtalintetrasulfosäure	*Naphtoltrisulfosäure*	269

---

[1] *Ann.* 57. 127. — [2] *Z.* 2. 22. — [3] *Z.* 5. 244.

Bromieren.

Beschaffenheit des Broms.
Anwendungsweisen des Broms.
Abwägen des Broms.
Entfernung von Brom und Bromwasserstoffsäure aus Reaktionsgemischen.
Verhalten gegen Kautschuk.
Einwirkung flüssigen Broms.
Brom in Gasform.
Bromwasser.
Brom in Lösungsmitteln.
Brom in statu nascendi.
Addition von Brom.
Bromieren nahestehender Derivate.
Bromieren in Gegenwart von Überträgern.
Weitere Bromierungsmittel.
Einführung von Brom an Stelle von Chlor und Jod.
Das abweichende Verhalten von Chlor und Brom bei Substitutionen.

Man bromiert in den meisten Fällen mit reinem oder gelöstem Brom, sowie in Gegenwart von Bromüberträgern.

Als Bromüberträger haben Verwendung gefunden:

Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid;
Eisen, Eisenchlorid, Eisenbromid;
Schwefel, Schwefelsäure

nebst einigen anderen aufser von ihren Entdeckern kaum verwendeten Körpern.

Aufserdem bromiert man mit Bromwasserstoff,[1] Bromkalk, Bromkupfer, Bromphosphor, Natriumhypobromit, sowie durch Austausch von Brom

[1] Die Darstellung der Bromwasserstoffsäure erfolgt am besten durch direkte Vereinigung von Wasserstoff und Brom, was noch verhältnismäfsig wenig bekannt ist. Diese allen anderen Methoden ihrer Gewinnung überlegene Darstellung ist aufserhalb Deutschlands patentiert. Ihre Ausführung im Laboratorium gestaltet sich folgender Art. Man leitet Wasserstoffgas in den Kolben *A*, welcher in einem Wasserbade steht, um ihn entsprechend anwärmen zu können. In diesen Kolben giebt man eine gröfsere Menge Brom, von dem man mittels des Scheidetrichters, wenn man sehr grofse Mengen Bromwasserstoffgas darstellen will, während des Prozesses nachfüllen kann. Das mit dem Bromdampf beladene Wasserstoffgas gelangt in das Rohr *C*, in welchem zwei oder drei Spiralen von Platindrahtnetz liegen. Erhitzt man nun dieses Rohr durch eine

gegen Chlor und Jod. Vielleicht ist auch das bisher nicht angewendete Zinntetrabromid geeignet, das jetzt so bequem herstellbar[1] ist.

Die Beschaffenheit des Broms.

Das käufliche Brom ist niemals rein. Nach REIMANN[2] enthält es bis zu 10% fremde Bestandteile, namentlich Bromoform.[3]

---

kleine hinuntergestellte Flamme, so sieht man sehr bald auch im Innern desselben eine Flamme entstehen, während gleichzeitig das rote Gasgemisch verschwindet und zu einem farblosen Gase, dem Bromwasserstoffgas, verbrennt. Um das Zurückschlagen dieser Flamme im Rohre *C* bis in den Kolben *A* mit seinen unangenehmen Folgen unmöglich zu machen, sind die Platinspiralen in dasselbe gebracht. Das entstehende Bromwasserstoffgas passiert sodann den Turm *D*, der mit Glassplittern, auf die roter

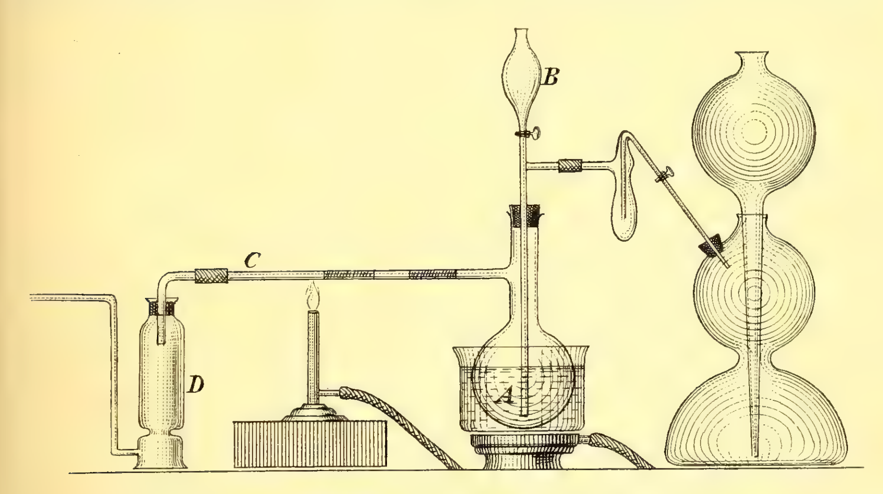


Fig. 108. Darstellung von Bromwasserstoff durch direkte Vereinigung von Brom und Wasserstoff.

Phosphor geschüttet wird, gefüllt ist. Dieser dient dazu, etwaiges überschüssiges Brom zurückzuhalten, das infolge zu starker Erwärmung von *A* mitgerissen sein könnte. Dahinter kann man noch eine mit geschmolzenem Bromcalcium gefüllte Trockenröhre einschalten. Stellt man den Wasserstoffgasstrom entsprechend der verdampfenden Brommenge ein, so erhält man einen andauernden von Brom freien, also farblosen Strom von Bromwasserstoff. Versieht man den Brenner unter dem Wasserbade mit einem Gasdruckregulator, so kann man den Apparat, wenn er erst richtig eingestellt ist, sogar stundenlang ohne Aufsicht lassen. Das Bromwasserstoffgas fängt man in Wasser oder Eisessig u. s. w. auf, wenn es nicht als solches verwertet werden soll.

Nach MENDELEJEFF (*Grundlagen der Chemie.* Petersburg 1891. S. 546) ist das spezifische Gewicht der wässerigen Bromwasserstoffsäure je nach dem Gehalt an HBr bei 15° folgendes:

Gehalt an HBr	Spez. Gew.	Gehalt an HBr	Spez. Gew.
10%	1,071	40%	1,374
20 „	1,157	50 „	1,505
30 „	1,258	60 „	1,650

Die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure finden wir im Abschnitt „Chlorieren“, die der Jodwasserstoffsäure im Abschnitt „Jodieren“.

[1] *Zeitschr. f. anorgan. Chemie* 9. 365. — [2] *B.* 8. 792. — [3] *Ann.* 95. 211.

Gessner[1] befreit es von seinem Chlorgehalt durch wiederholtes tüchtiges Schütteln mit destilliertem Wasser, worauf er es mit konzentrierter Schwefelsäure unter Beseitigung der zuerst übergegangenen Teile destilliert.

Man befreit Brom von dem in ihm enthaltenen Bromwasserstoff durch Destillation über durch Fällung gewonnenes Mangansuperoxyd oder Quecksilberoxyd[2] und trocknet es durch Schütteln mit Schwefelsäure oder Zugabe von Phosphorpentoxyd. Stellt man aber noch weitere Ansprüche an seine Reinheit, so kann man sich etwa des Stasschen Verfahrens[3] bedienen, welches ohne grofse Mühe es leicht kiloweise chemisch rein herzustellen erlaubt.

Trocknes Brom wirkt viel schwächer als feuchtes, was aus Thomsens Bestimmungen[4] leicht erklärlich ist, aus denen folgt, dafs die Affinität zwischen Brom und Wasserstoff im trocknen Zustande = 8440^c, in Gegenwart von Wasser dagegen = 28376^c ist. So teilen denn auch Zincke und Kegel[5] mit, dafs reines trockenes Brom auf Hexachlortriketon selbst bei längerem Erhitzen auf 100^0 nicht reagiert; läfst man es aber in Gegenwart von Wasser wirken, so macht sich sofort Kohlensäureentwickelung bemerkbar, und nach der Gleichung

$$C_6Cl_6O_3 + 2Br_2 + H_2O = C_5Cl_6Br_2O_2 + CO_2 + 2HBr$$

erhält man Hexachlordibromacetylaceton.[6]

Anwendungsweisen des Broms.

Man verwendet das Brom entweder direkt als Flüssigkeit, oder mildert seine Einwirkung dadurch, dafs man es in Dampfform oder in geeigneten Lösungsmitteln gelöst mit den zu bromierenden Substanzen zusammenbringt. Weiter läfst man es auch in statu nascendi seine Wirkung äufsern, und läfst man es von ungesättigten Verbindungen addieren.

Daran soll sich dann die Betrachtung von Fällen schliefsen, die zeigen, dafs die Darstellung mancher Bromderivate besser auf einem Umwege als durch die direkte Einwirkung von Brom auf das nächstliegende Ausgangsmaterial geschieht. Denn während es oft sehr schwer hält, ja manchmal unmöglich ist, einen Körper direkt zu bromieren, läfst sich dieses mit einem ihm nahestehenden Derivat vielleicht ganz leicht ausführen. Dabei mufs es sich natürlich um ein Derivat handeln, dessen nachträgliche Überführung in die eigentlich gewünschte Verbindung nicht zu schwierig ist.

So vermochte Kachler[7] bei Einwirkung von Brom auf Kampforonsäure kein Bromsubstitutionsprodukt zu erhalten. Ebensowenig erzielte Hess[8] einen Erfolg, als er Phosphortribromür und Brom in Anwendung brachte. Doch kam Bredt[9] auf indirektem Wege zu bromierten Derivaten dieser Säure, als

[1] *B.* 9. 1507. — [2] *B.* 13. 1338.

[3] Stas. *Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen* etc., übersetzt von Aronstein. Leipzig 1867. S. 161.

[4] *B.* 5. 770. — [5] *B.* 23. 235.

[6] Als weiterer Beweis, wie notwendig die Gegenwart von Wasser bei mit organischen Körpern auszuführenden Reaktionen ist, sei noch angeführt, dafs nach Nef (*B.* 25. 367) Natrium auf eine absolut ätherische Lösung von Phtalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. nicht einwirkt, und ähnlich verhält sich Natrium nach Brühl bei völliger Abwesenheit von Wasser gegen manche Alkohole wie Menthol, Borneol.

[7] *M. Ch.* 9. 708. — [8] *Dissert.* Leipzig. 1892. — [9] *Ann.* 299. 143.

er sie erst ins Chlorid verwandelte, und dieses Chlorid dann mit der berechneten Brommenge so lange im Einschlufsrohr auf 120° erhitzte, bis die Farbe des Broms verschwunden war. So wie Chloride lassen sich auch Ester und Silbersalze von Säuren wohl stets leichter bromieren als diese selbst.

Dieses ganz unerschöpfliche Thema der indirekten Darstellung von Körpern (siehe S. 218) hat man somit auch hier im Auge zu behalten. Man bedenke, um ein auf Bromierungen bezügliches Beispiel zu wählen, dafs jede Nitrogruppe durch Reduktion und nachherige Anwendung der Sandmeyerschen Reaktion, der wir weiterhin noch häufig begegnen werden, durch Brom ersetzt werden, wie also jede Orthonitroverbindung in die entsprechende Orthobromverbindung übergeführt werden kann, während die direkte Einwirkung von Brom auf das Ausgangsmaterial vielleicht unter keinen bisher bekannten Verhältnissen den Orthokörper liefert. Hierbei handelt es sich noch um den direkten Ersatz einer Gruppe durch das Bromatom. Aber ebenso gut kann es angebracht sein, einen Kohlenwasserstoff erst in die zugehörige Sulfosäure überzuführen, diese zu bromieren, und dann die Sulfogruppe, falls der Prozefs selbst sie nicht schon wieder entfernt hat, nach der Bromierung nachträglich abzuspalten.

Abwägen von Brom. (Verhalten gegen Kautschuk.) Entfernung von überschüssig zugesetztem Brom aus Reaktionsgemischen. Entfernung von Bromwasserstoffsäure aus Reaktionsgemischen.

Da das genaue Abwägen des Broms eine sehr unangenehme Operation ist, wägt man lieber das ungefähr benötigte Quantum genau ab und berechnet dann auf dieses die molekularen Mengen der anderen Materialien. Statt es abzuwägen, mifst man es auch wohl in einer Bürette ab, wobei Kenntnis seines spezifischen Gewichts, welches 3,18 beträgt, Voraussetzung ist. Mit kleinen Flüssigkeitsmengen aller Art, deren genaues Gewicht man kennen will, also nicht nur mit Brom, wird man übrigens auch ganz allgemein so verfahren können, wie es Fischer[1] für das Jodmethyl empfiehlt. Man läfst nämlich aus einer gewogenen kleinen Tropfflasche eine Anzahl Tropfen fliefsen, erfährt durch Rückwägen das Gewicht des einzelnen Tropfens, und giebt hernach die von diesen nötige Anzahl zu.

Weil Brom Kautschuk und Kork so sehr zerstört, vermeidet man diese an Apparaten, in denen analysenreine Präparate hergestellt werden sollen, gänzlich, und auch sonst möglichst. Die Vermeidung von Kautschuk u. s. w. ist aber meist nur durch Einschleifen der Apparatenteile aufeinander erreichbar, wie wir es z. B. S. 313 sehen. Auch sei an dieser Stelle gleich das weitere, was für organisch-chemische Laboratorien hinsichtlich des Kautschuks von Interesse ist, im Zusammenhange mitgeteilt.

Nach Klason[2] kann man Kautschuk und Korke gegen Chlorgas und wohl auch gegen nicht übermäfsig lange Einwirkung von Brom dadurch schützen, dafs man sie mit Vaselin überzieht. Werden Gummistopfen mit

---

[1] *B.* 31. 2564. — [2] *B.* 23. 330.

diesem Mittel eingerieben, so widerstehen sie seiner Einwirkung sehr lange und behalten sogar ihre Weichheit.

Nach Bunge[1] absorbieren Gummistopfen beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen.

Schliefslich sei nicht übergangen, dafs das Festhaften der vulkanisierten Gummischläuche an messingenen Schlauchhähnen nach längerer ununterbrochener Berührung, so dafs sie ohne Zerreifsen nicht mehr abgenommen werden können, nach Levoir seinen Grund in der Bildung von krystallisiertem Schwefelkupfer hat. Vorheriges Einreiben mit grüner Seife (nicht mit Fetten) verhindert aber dessen Bildung und damit diesen Übelstand.

Fast in allen Fällen entweicht doch bei der Einwirkung des Broms auf die organischen Körper Bromwasserstoffgas, und bei der Leichtflüchtigkeit des Broms ist es nur, wenn man in Einschlufsröhren arbeitet, zu vermeiden, dafs dieses Gas Bromdampf mitreifst. Man wird deshalb im allgemeinen auf einen hierdurch herbeigeführten Verlust von mindestens 5 % der in Arbeit genommenen Brommenge rechnen müssen.

Nach beendeter Bromierung entfernt man einen etwaigen Überschufs von zugesetztem Brom durch Erwärmen, Durchleiten von Wasserdampf, Zugabe von schwefliger Säure bezw. Natriumbisulfitlösung oder Schütteln mit metallischem Quecksilber. Im letzten Falle ist zu beachten, dafs, wenn es sich um eine wässerige Flüssigkeit gehandelt hat, aus der nunmehr das Bromderivat ausgeschüttelt werden soll, man nicht Äther zu diesem Zweck verwenden darf, weil in ihn das Bromquecksilber mit übergeht.

Bei allen Substitutionen durch Brom bildet sich doch Bromwasserstoff. Ist dieser der Reaktion nicht zuträglich, so sucht man ihn wohl mechanisch durch gleichzeitig durchgeleitete Luft oder Kohlensäure zu entfernen. Mit ganz anderer Zuverlässigkeit wird man aber seine Entfernung auf chemischem Wege, nämlich durch Zugabe entweder von Calciumkarbonat zum Bromierungsgemisch oder von Oxydationsmitteln wie bromsaurem Kalium, Quecksilberoxyd oder Bleioxyd erreichen, also in der Art, wie die Verwendung von Oxydationsmitteln bei Jodierungen allgemein hinsichtlich der Jodwasserstoffsäure üblich ist. Während nämlich die bei der Substitution entstehende Bromwasserstoffsäure die Substitution als solche meist nicht hindert, und daher nur selten unbedingt entfernt werden mufs, ist dieses bekanntlich hinsichtlich der bei Jodierungen entstehenden Jodwasserstoffsäure nur in Ausnahmefällen nicht nötig, worüber wir bei diesen das Nähere hören werden.

Auch hat Krafft[2] durch direkte Versuche die vorzügliche Wirksamkeit der Methode erprobt. Als er bromsaures Kalium, Brom und Benzol im Verhältnis der Gleichung

$$BrO_3H + 2\,Br_2 + 5\,C_6H_6 = 5\,C_6H_5Br + 3\,H_2O$$

zusammengab und genügend mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure, um das Kalium des bromsauren Salzes zu binden, zusetzte, war die glatt verlaufene Reaktion nach 2 Stunden beendet, und die Ausbeute

[1] *B.* 23. R. 113. — [2] *B.* 8. 1044.

an Brombenzol betrug 70—80% der Theorie. Läfst man dagegen Brom und Benzol selbst im Sonnenlichte direkt aufeinander einwirken, so erreicht man sogar nach achttägigem Stehen höchstens eine Ausbeute von 50% der Theorie.[1] Doch sei nicht unterlassen zu bemerken, dafs die Methode von KRAFFT hier nur als Beispiel dienen soll, indem wir sehen werden, dafs man Brombenzol mit Hilfe von Bromüberträgern, deren Wirksamkeit erst nach KRAFFTS Arbeit allgemein bekannt wurde, noch weit besser herstellen kann. Die Methode, an sich betrachtet, ist eine Art von Mittelding zwischen der Verwendung von Brom als solchem und Brom in statu nascendi, auf welch letztere Benutzung des Broms wir noch ausführlich zurückkommen.

Eine ganz andere Art der Entfernung von Bromwasserstoffsäure ist die erwähnte zuerst in patentierten Verfahren empfohlene Methode, in die zu bromierende Flüssigkeit Marmorstücke zu geben, worüber wir aufser bei der Bromwasserstoffsäure noch ausführliches bei der Chlorwasserstoffsäure hören.

Einwirkung flüssigen Broms.

JACOBSEN[2] löste z. B. Metatoluylsäure direkt in viel überschüssigem Brom, dunstete nach 12 Stunden dessen Überschufs ab, brachte den Rückstand mit Calciumkarbonat in Lösung und erhielt durch Ausfällen mit Salzsäure 2 Monobrommetatoluylsäuren.

Furil wird in Chloroformlösung selbst beim Kochen von Chlor oder Brom nicht angegriffen; als FISCHER[3] dagegen 1 Teil Furil in etwa 40 Teilen gut gekühltem Brom löste, erhielt er ein Additionsprodukt von der Formel $C_{10}H_6Br_8O_4$.

PAAL[4] trug Phenylmethylfurfuran in überschüssiges Brom ein, dessen Temperatur so niedrig gehalten wurde, dafs stets ein Teil von ihm gefroren blieb. Nachdem das Reaktionsprodukt durch Stehen an der Luft alsdann vom Brom und Bromwasserstoff befreit war, erwies es sich nach dem Umkrystallisieren als Bromphenylmethylfurfurantetrabromid $C_{11}H_9Br_5O$.

Da Brom bereits bei 58° siedet, wird man häufig in die Lage kommen, mit demselben in Einschlufsröhren zu arbeiten. So erhielt DIEHL,[5] als er Anthrachinon mit Brom im Einschlufsrohr auf 350° erhitzte, unter starker Verkohlung Pentabromanthrachinon.

Sein Vereinigungsbestreben ist aber öfters so grofs, dafs man es zu hoch erhitzten Körpern fliefsen lassen kann, mit welchen es sich rascher verbindet, als seine Verflüchtigung eintritt. So liefs es GREIFF[6] in auf 170° erhitztes Orthonitrotoluol eintröpfeln. Unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure trat eine Reaktion ein, welche so viel Wärme erzeugte, dafs der Prozefs bei Anwendung von 200 g Material keine weitere äufsere Wärmezufuhr erforderte. Nachdem in dieser Weise 2 Atome Brom eingetragen waren, wurde die Operation unterbrochen, und die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze mit kohlensaurem Natrium behandelt. Säuren schieden hernach aus dieser Lösung die durch Umlagerung entstandene Dibromanthranilsäure ab. Auch REIMER erzielte, als er Benzylcyanid im

---

[1] *B.* 18. 606. — [2] *B.* 14. 2351. — [3] *B.* 13. 1338. — [4] *B.* 17. 2760.
[5] *B.* 11. 182. — [6] *B.* 13. 288.

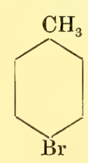
Kolben auf 170° erhitzte und Brom langsam zugab, eine heftige Einwirkung, indem sich nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5.CH_2.CN + 2\,Br_2 = 4\,HBr + \begin{array}{c} C_6H_5-C-CN \\ \| \\ C_6H_5-C-CN \end{array}$$

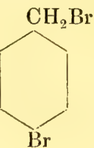
Dicyanstilben bildete, und Bischoff[1] schmolz 15 g Äthylbernsteinsäure in einem Kölbchen und liefs unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 200° aus einem Kapillartrichter 16 g Brom zwecks erfolgreicher Bromierung zufliefsen.

Das Orthoxylylenbromid, jene so aufserordentlich umsetzungsfähige — an das Äthylenbromid erinnernde — Verbindung $C_6H_4<^{CH_2Br}_{CH_2Br}$, deren Dämpfe aber im Gegensatz zu diesem die Schleimhäute sehr angreifen, erhält man nach Perkin[2] am besten so, dafs man 50 g Orthoxylol im Ölbade bis auf 125—130°, aber nicht höher, in einem mit Rückflufskühler versehenen grofsen Kolben erhitzt, und langsam 160 g Brom zufliefsen läfst. Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt 24 Stunden in einem Becherglase stehen gelassen, dann wird die Krystallmasse auf einem Thonteller ausgebreitet. Ausbeute 85—90 g, die aus Chloroform umkrystallisiert werden.

Als Schramm[3] Brom auf geschmolzenes Parabromtoluol



im Verhältnis der Molekulargewichte einwirken liefs, erhielt er Parabrombenzylbromid



in fast quantitativer Ausbeute.

Krafft und Beddies[4] fanden, dafs die Einwirkung des freien Broms auf hochmolekulare Fettsäuren, wenn man sie im Einschlufsrohr bei 130—140° sich vollziehen läfst, sich in einer im Verhältnis zum gewöhnlichen Verlauf von Substitutionsvorgängen sehr eigentümlichen und unerwarteten Weise, deren Wiedergabe aber hier zu weit führen würde, vollzieht. Wenn das auch eine sehr seltene Ausnahme ist, soll es dennoch nicht unerwähnt bleiben für den Fall, dafs man auf ähnliche Ausnahmen stöfst.

Kann sich beim Bromieren einer Flüfsigkeit das in Berührung mit Luft selbstentzündliche Monobromacetylen bilden, wodurch Explosion und Zertrümmerung der Apparate einzutreten pflegt, so mufs während der Reaktion ein starker indifferenter Gasstrom durch die Gefässe geleitet werden.

---

[1] *B.* 24. 2015. — [2] *J. B.* 1888. 863.
[3] *B.* 17. 2922. — [4] *B.* 25. 488.

Brom in Dampfform.

Eine sehr gemilderte Form der Einwirkung des Broms ist seine Verwendung in Dampfform. Man bringt zu dem Zweck die zu bromierende Substanz neben das Brom unter eine Glasglocke. Diese Methode ist von Péligot[1] für die Darstellung der Brombenzoesäure bereits im Jahre 1836 verwendet worden, weil die direkte Einwirkung des Broms auf trockenes benzoesaures Silber zu heftig ist. Läfst man diese beiden Körper 24 Stunden nebeneinander stehen, so zieht hernach Alkohol die Brombenzoesäure aus, während Bromsilber zurückbleibt.

Versuche Kekulés,[2] in derselben Weise zur Brombernsteinsäure zu kommen, hatten keinen Erfolg; es bildet sich wohl auch hier Bromsilber, aber durch Auskochen mit Wasser erhält man aus dem Gemisch nur unveränderte Bernsteinsäure zurück.

Münder und Tollens[3] verfuhren zur Überführung von Allylalkohol in Dibrompropylalkohol (also zur Addition von Brom an eine ungesättigte Verbindung), zur Vermeidung der überaus heftigen direkten Wirkung des Broms auf den Allylalkohol so, dafs sie eine Glasglocke umgekehrt in einen halb mit Wasser gefüllten Eimer brachten. In diese gossen sie 180 g Allylalkohol, und stellten dann eine flache Schale mit 400 g Brom hinein

$$CH_2{=}CH{-}CH_2.OH + Br_2 = CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2.OH.$$

Die Glocke blieb mit einer abgeschliffenen Glasscheibe bedeckt an einem dunklen Orte sich selbst überlassen, bis die Vereinigung stattgefunden hatte, und der Inhalt des Bromgefäfses sich ohne Reaktion mit dem Inhalt der Glocke mischen liefs. Die 180 g Ausgangsmaterial lieferten ihnen so nach der nötigen Reinigung 190 g bei 210—214° siedenden Bibrompropylalkohol. Die gleiche Methode seiner Darstellung haben genau 20 Jahre später Buchner und Papendieck[4] benutzt, wobei sie molekulare Mengen Rohmaterialien aufeinander wirken liessen. Aber sie reinigten ihr Rohprodukt durch direkte Destillation im Vakuum, eine inzwischen so bequem ausführbar gewordene Methode, und sie erhielten aus 500 g Allylalkohol jetzt 1400 g bei 115—125° unter 13 mm Druck siedenden Dibrompropylalkohol gleich 74,5% der Theorie.

Pechmann[5] teilt mit, dafs die Paraamidometatoluolsulfosäure, wenn sie mit 2 Mol. Brom zusammengebracht wird, völlig nach der Gleichung

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\NH_2\end{cases} + 4Br + H_2O = C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\\Br_2\end{cases} + H_2SO_4 + 2HBr$$

in Dibromtoluidin und Schwefelsäure zerfällt. Anwendung von mehr Brom führt zur Entstehung von Tribromtoluidin. Wird aber nur 1 Mol. Brom mit der Säure zusammengebracht, so gelingt es die Bromparaamidometatoluolsulfosäure $C_6H_2Br\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\NH_2\end{cases}$ zu erhalten, wenn man dieses eine Molekül als Bromdampf in die kalte wässerige Lösung der Amidosäure leitet. Zwar

---

[1] *J. pr. Ch.* 8. 258. — [2] *Ann.* 117. 122. — [3] *Ann.* 167. 224.
[4] *Ann.* 273. 232. — [5] *Ann.* 173. 209.

scheidet sich auch hier ein wenig Dibromtoluidin aus, aber aus der Lösung läfst sich durch Bariumkarbonat leicht das Bariumsalz der gebromten Säure gewinnen.

Man verfährt für das Bromieren mit Bromdampf auch so, dafs man ihn über die in einer Röhre befindliche Substanz leitet, indem man das Brom in ein hinter dem Rohr befindliches Kölbchen giebt und nun einen Luft- oder Kohlensäurestrom durch den Apparat treibt. Anwärmen des Kölbchens gestattet Beschleunigung der Reaktion. Entwickelt man das Brom für diesen Zweck aus Bromkalium, Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure, so bietet das Verfahren eine passende Gelegenheit zur Verwendung des bei Bromierungen so viel als Nebenprodukt gewonnenen Bromkaliums.

So kamen Emmerling und Wagner[1] zum Monobromaceton, indem sie in 100 Teile gut gekühltes Aceton 138 Teile Brom mittels eines Luftstromes einleiteten. Das Bromaceton reinigt man hernach am besten auch wieder, wie Brendler und Tafel[2] angeben, durch Vakuumdestillation, wobei man bei 25 mm Druck eine Ausbeute von 31% an bei 48—53° siedendem Produkt erhält. Die Methode verläuft aber anscheinend viel glatter, wenn man Marmor als Absorptionsmittel für die sich bildende Bromwasserstoffsäure in Mitbenutzung zieht. So leitete Scholl[3] Brom mittels Luftstroms in eine Woulf'sche Flasche, worin sich 4 Teile Aceton und 1 Teil Marmor in erbsengrofsen Stücken befanden, unter allmählichem Zufliefsenlassen von $2\frac{1}{2}$ Teilen Wasser so lange ein, bis der Marmor zum gröfsten Teil aufgebraucht war. Die Reaktion verläuft am glattesten bei 28—31°, wobei das Brom fast augenblicklich in Reaktion tritt. Die Flüssigkeit blieb, wenn nötig, unter erneutem Zusatz von etwas Marmor stehen, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte. Hierauf wurde die obere ölige Schicht abgehoben, die Bromcalciummutterlauge ausgesalzen, und die vereinigten, viel unverändertes Aceton enthaltenden Flüssigkeiten im Vakuum destilliert. Nach dreimaligem Fraktionieren erhielt er das unter 8 mm bei 31,4° siedende Monobromaceton.

Wenig erfreulich erscheint das Resultat Guareschis,[4] da er, als er mit Bromdämpfen gesättigte Luft über Naphtalin, das sich in einem langen mit Wasser gekühlten Rohre befand, streichen liefs, fand, dafs sich unter Entwickelung von vielem Bromwasserstoff 3 verschiedene Dibromnaphtaline gebildet hatten.

Niementowski[5] verfuhr folgendermafsen: 200 g o-Acettoluid wurden in 1300 g Eisessig gelöst und durch diese Lösung ein mit Bromdämpfen beladener Luftstrom so lange geleitet, bis der Kolbeninhalt zu einer festen Krystallmasse von weissen Nadeln erstarrte. Das durch Kolieren und Abpressen von Mutterlauge befreite Produkt liefert nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol 150 g chemisch reines m-Brom-o-Acettoluid. Die essigsauren Mutterlaugen enthalten infolge der verseifenden Wirkung der Bromwasserstoffsäure auf das m-Brom-o-Acettoluid aufserdem bedeutende Mengen von bromwasserstoffsaurem m-Brom-o-toluidin.

Zu welchen Erfolgen glückliche Abänderungen einer älteren Arbeitsmethode führen können, zeigt folgendes Verfahren.

---

[1] *Ann.* 204. 29. — [2] *B.* 31. 2684.
[3] *B.* 29. 1555. — [4] *Ann.* 222. 267. — [5] *B.* 25. 868.

Bringt man Phenol in der Kälte mit Brom zusammen, so erhält man, was natürlich lange bekannt ist, ausschliefslich p-Bromphenol,[1] während das technisch wertvolle flüfsige o-Bromphenol auf diesem Wege in guter Ausbeute rein zu gewinnen nicht gelingt. Man blieb deshalb für seine Darstellung auf den kostspieligen Umweg über das o-Bromanilin[2] angewiesen.

Jetzt hat aber MERCK[3] gefunden, dafs o-Bromphenol $C_6H_4<^{Br}_{OH}$ (bezw. o-Chlorphenol) in reichlichen Mengen zu erhalten ist, wenn man Bromdampf (bezw. Chlorgas) in auf 150—180° erhitztes Phenol leitet. Zur technischen Gewinnung des o-Bromphenols leitet man etwa 160 kg dampfförmiges Brom in 94 kg auf 150—180° erhitztes Phenol unter Rühren ein. Die entweichenden Dämpfe, welche Bromwasserstoff enthalten, gelangen in einen Rückflufskühler, so dafs die kondensierbaren Produkte in das Reaktionsgemisch zurückfliefsen, während die Bromwasserstoffsäure für sich aufgefangen wird. Zu seiner völligen Reinigung bindet man hernach einen Teil des erhaltenen rohen o-Bromphenols an Basen, indem man etwa 10 kg Ätznatron in Form von Natronlauge zu dem aus den soeben angegebenen Mengen erhaltenen unreinen o-Bromphenol zusetzt, wobei das Alkali hauptsächlich die Verunreinigungen bindet, worauf man das reine o-Bromphenol mittels Wasserdampf oder zweckmässiger einfach im Vakuum abdestilliert. Das bei 196—202° über gehende Produkt giebt dann mit Ätznatron verschmolzen reines Brenzkatechin $C_6H_4<^{OH\,(1)}_{OH\,(2)}$. Die Gewinnung gerade dieses Körpers aus ihm macht das o-Bromphenol so wertvoll. (Verwendet man an Stelle von 160 kg Bromdampf 71 kg Chlorgas, so erhält man nach dem gleichen Prozefs und der gleichen Reinigungsmethode o-Chlorphenol, was wir hier im Zusammenhange gleich mit bemerken wollen.)

Bromwasser.

Bromwasser enthält nach SLESSOR[4] bei 5° 3,6%, bei 30° 3,1% Brom und findet zum Bromieren Verwendung, weil mit ihm in manchen Fällen ausgezeichnete Resultate erzielt werden.

Einzelne Körper lassen sich durch verdünntes Bromwasser geradezu quantitativ bromieren, und ist das Bromprodukt im Lösungsmittel unlöslich, dann kann man sie auf diese Art völlig ausfällen. So hat LANDOLT[5] die genauen Bedingungen festgestellt, unter denen aus wässerigen Phenollösungen dieses auf Zugabe von Bromwasser als Tribromphenol ausfällt, und darauf seine quantitative Bestimmung gegründet. (Kresol wird schon nicht mehr quantitativ gefällt.)

Das am Stickstoff sitzende Wasserstoffatom des Phtalimids kann man folgender Art mittels Bromwassers durch Brom[6] ersetzen (siehe auch beim Chlor). 2000 g Phtalimid werden mit 640 g festem Natronhydrat und 5—6 l Wasser als Phtalimidnatrium in Lösung gebracht. Die so erhaltene Lösung

---

[1] *B.* 6. 171. — [2] *B.* 8. 563.
[3] *D. R.-P.* 76597.
[4] *New. Edinb. Phil. Journ.* 7. 287. — [5] *Z.* 6. 184.
[6] *D. R.-P.* 102068.

wird unter gutem Umrühren in ein eiskalt gehaltenes Gemisch von 2170 g Brom und 20 Liter Wasser einfliefsen gelassen

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>NNa + Br_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>NBr + NaBr.$$

Das direkt abgeschiedene Bromphtalimid wird abfiltriert, mit Eiswasser gut ausgewaschen, und bei niedriger Temperatur getrocknet. Aus indifferenten Lösungsmitteln kann es umkrystallisiert werden. Viel Wasser, namentlich warmes zersetzt es unter Rückbildung von Phtalimid und Entstehen von unterbromiger Säure

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>NBr + H.OH = C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH + BrOH.$$

Auwers und Büttner[1] liefsen auf 10 g Saligenin, das in einem halben Liter Wasser gelöst war, bei niedriger Temperatur Bromwasser wirken, indem sie zu dieser Lösung eine Lösung von 13 g Brom in etwa 2 Liter Wasser unter Wasserkühlung zufliefsen liefsen. In geringer Menge bildete sich Dibromsaligenin, von dem abfiltriert wurde, worauf Äther der Flüfsigkeit das Monobromsaligenin $C_6H_3\begin{cases}Br & (1)\\ CH_2OH & (3)\\ OH & (4)\end{cases}$ entzog. Läfst man statt des einen Moleküls Brom zwei Moleküle Brom in gleicher Weise einwirken, so erhält man Dibromsaligenin $C_6H_2\begin{cases}Br & (1)\\ CH_2OH & (3)\\ OH & (4)\\ Br & (5)\end{cases}$.

Läfst man Bromwasser bei einer Temperatur von etwa 60^0 einwirken, so entsteht Tribromphenolbrom in einer Ausbeute von 90%, macht sich also statt einer einfachen Substitution eine tiefer eingreifende Wirkung bemerkbar. Dieses braucht aber bei widerstandsfähigerem Ausgangsmaterial durchaus nicht der Fall zu sein, so teilt Fischer[2] mit, dafs wenn man fein gepulvertes Dibrompyvureid mit der zwanzigfachen Menge Bromwasser auf dem Wasserbade erwärmt, es bald in Tribrompyvurin übergeht, das sich beim Erkalten ausscheidet. Ausbeute 120% des Ausgangsmaterials. Viele Körper kann man in dieser Art einfach in Wasser aufschwemmen und durch Bromzusatz bromieren. Es sei hier, wo sich zum ersten Male Gelegenheit dazu bietet, gleich erwähnt, dafs derartige Reaktionen, bei denen also feste Körper in einer Flüssigkeit schwimmen, die mit dem betreffenden Reagenz sich umsetzen sollen, durch Schüttelmaschinen in ihrem Verlauf ganz wesentlich beschleunigt, und in ihrer Ausbeute verbessert werden, indem die Einwirkung eine viel vollkommenere werden mufs.

Claus[3] giebt an, dafs man die drei Clorbenzoesäuren, die sich bei der Einwirkung von Brom recht verschieden verhalten, leicht in ihre Bromsubstitutionsprodukte überführt, wenn man die heifse Lösung ihrer Silbersalze mit Bromwasser versetzt. Dabei fällt die Orthochlorbrombenzoesäure — während die Orthochlorbenzoesäure selbst auch bei längerem Erhitzen im Einschlufsrohr vom Brom so gut wie gar nicht verändert wird — aus der heifsen, wässerigen Lösung des orthochlorbenzoesauren Silbers nach Zusatz von Brom beim Erkalten sofort in Krystallen aus.

---

[1] *Ann.* 302. 138. — [2] *Ann.* 239. 189. — [3] *B.* 5. 656.

Ja in manchen Fällen scheint wässeriges Brom allein zum Ziele zu führen. So wird nach Claus[1] die o-Brom-p-toluylsäure weder in Eisessig noch in Chloroformlösung, auch nicht unter Zuhilfenahme der verschiedensten Bromüberträger und des Erwärmens im Wasserbade weiter bromiert. Aber mit Wasser und Brom im Einschlufsrohr 4—5 Stunden auf 90—95° erhitzt, geht sie in eine Dibromtoluylsäure über, deren beide Bromatome in der Parastellung stehen, ohne dafs Isomere gebildet werden. Schon früher hatte Reh[2] gefunden, dafs die o-Brombenzoesäure ebenfalls nur auf diesem Wege sich weiter bromieren läfst, dafs für diese Säure aber ein eintägiges Erhitzen auf 150—160° nötig ist. Ja p-Brombenzoesäure geht erst durch 10stündiges Erhitzen auf 200° vollständig ins Biderivat über, während nach zweitägigem Erhitzen auf 180° noch kaum eine Einwirkung wahrnehmbar ist.

Brom in Lösungsmitteln.

Zur Milderung der sehr heftigen Einwirkung des Broms löst oder verdünnt man es — abgesehen vom bereits besprochenen Wasser — in und mit folgenden Solventien:

Äther, Alkohol.
Bromkaliumlösung, Bromwasserstoffsäure.
Chloroform.
Eisessig, Essigester.
Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelsäure.
Tetrabromkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff

oder mit Mischungen von diesen. Die Wahl des Lösungsmittels ist durchaus nicht immer gleichgültig, worauf im Anschlufs an Seite 135 von vornherein nochmals hingewiesen sei.

Aus dem gleichen die Reaktion mildernden Grunde löst man auch die der Einwirkung des Broms zu unterwerfenden Substanzen in für diese passend gewählten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, und man verfährt für gewöhnlich so, dafs man das gelöste Brom zur gelösten Substanz tropfen läfst oder den umgekehrten Weg einschlägt.

Spitzer[3] löste 2,466 g Pentamethylphloroglucin in 23 g absolutem Methylalkohol, liefs unter Kühlung langsam 2,316 g Brom zufliefsen und bekam so Monobrompentamethylphloroglucin.

Äthylalkohol kann man aber als Verdünnungsmittel nur dann verwenden, wenn Brom viel schneller auf die gelöste Substanz als auf ihn einwirkt. So verdünnte Wallach 1 Volum Terpen mit 4 Volum Alkohol und 4 Volum Äther und gab allmählich 0,7 Teile Brom zu. Das entstehende Tetrabromid ist in Alkohol fast unlöslich, während er reichlich von den öligen Nebenprodukten löst, die sich stets gleichzeitig bilden.

Ciamician und Silber[4] gelang die Herstellung von Tetrabrompyrrol, abgesehen von sonstigen Methoden auch mittels unterbromigsauren Natriums (welche Methode zum Tetrachlorpyrrol führt), nicht, und der Körper blieb lange überhaupt unbekannt. Schliefslich wurde dann gefunden, dafs er mit

[1] *Ann.* 265. 372. — [2] *Ann.* 266. 207.
[3] *M. Ch.* 10. 110. — [4] *B.* 17. 1743 und 18. 1763.

Leichtigkeit und ohne Bildung von Zwischenprodukten in vorzüglicher Ausbeute entsteht, wenn man Brom direkt in alkoholischer Lösung auf Pyrrol wirken läſst, wobei man nur einen Überschuſs an Brom[1] zu vermeiden hat. Man versetzt daher zur Darstellung des Tetrabrompyrrols eine gut gekühlte alkoholische Lösung von 1 Teil Pyrrol in 30 Teilen Alkohol mit 6 Teilen Brom, verdünnt die Flüssigkeit mit der zehnfachen Menge Wasser, giebt so viel Natronlauge zu, daſs das abgeschiedene Tetrabrompyrrol wieder gelöst wird, und fällt nun die filtrierte klare Lösung mit schwefliger Säure. Pyrrolkarbonsäuren verhalten sich dem Pyrrol ganz entsprechend. Die gröſsere Beständigkeit der Alkylpyrrole macht es bei ihnen möglich, sogar wässerige Lösungen statt alkoholischer anzuwenden, und so wurde lange vor dieser bequemen Darstellung des Tetrabrompyrrols bereits von Bell[2] das Tetrabromäthylpyrrol erhalten. Immer wieder sehen wir, von welcher Wichtigkeit die Anwendung des richtigen Lösungsmittels ist. Hier genügt also einfach die mildernde Wirkung des Alkohols zur mühelosen Darstellung von Körpern, die in wässeriger Lösung nicht oder kaum und selbst auf Umwegen nicht erhaltbar sind.

Zufolge eines anderen Patentes werden 50 kg fein gepulvertes Dioxy-β-methylcumarinsäureanhydrid[3] in 200 kg Alkohol[4] suspendiert und unter Umrühren 83 kg Brom allmählich zuflieſsen gelassen. Die Masse erwärmt sich und erstarrt, nachdem ungefähr die Hälfte Brom eingetragen ist, zu einem dicken Brei. Ist alles Brom zugegeben, so erwärmt man ca. 1 Stunde auf 60°, gieſst die Masse in 1500 Liter kaltes Wasser, und filtriert nach einigem Stehen das abgeschiedene Dibromprodukt ab.

Kronfeld[5] fand, daſs salzsaures Amidonaphtochinonimid in wässeriger Lösung am besten durch eine Lösung von Brom in Bromkalium in einen gebromten Körper übergeführt wird.

Bamberger[6] kam folgender Art zum Diazobenzolperbromid. In eine aus 500 g Anilin dargestellte, sehr gut gekühlte Diazobenzollösung wurden unter stetem Umrühren und unter sorgfältiger Kühlung 1485 g Brom, in Bromkalium gelöst, eingetragen. Die Bromlösung enthielt auf je 720 g Wasser und 360 g Bromkalium 600 g Brom. Die zunächst ausfallenden Flocken verwandeln sich bald in eine halbfeste, dunkelrote, gegen Ende der Operation am Boden angesammelte Masse. Es genügt nicht, wie auch von anderer Seite[7] beobachtet worden ist, die theoretische Menge Brom, also 1290 g, zuzusetzen, da unter diesen Umständen ein relativ groſser Teil des Diazobenzols der Reaktion entgeht. Andererseits ist nicht empfehlenswert, auch die letzten Spuren desselben noch in das Perbromid überführen zu wollen, da hierzu anscheinend ein sehr beträchtlicher Bromüberschuſs nötig wäre.

Verwendet man Chloroform als Lösungsmittel, so kann der nicht seltene Gehalt desselben an Alkohol störend sein, indem er zur Entstehung sauerstoffhaltiger Körper aus sauerstofffreien[8] Veranlassung giebt.

---

[1] *D. R.-P.* 38423. — [2] *B.* 11. 1812.
[3] *B.* 16. 2127. — [4] *D. R.-P.* 52927.
[5] *B.* 17. 716. — [6] *B.* 27. 1275.
[7] *B.* 25. 3338. — [8] *Ann.* 285. 166.

Während sich bei der Bromierung des p-Oxybenzaldehyds auf wässerigem Wege ausschliefslich das Dibromsubstitutionsprodukt $C_6H_2\begin{cases}CHO & (1)\\ Br & (3)\\ OH & (4)\\ Br & (5)\end{cases}$ bildet, gelingt die Darstellung des Monosubstitutionsproduktes $C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ Br & (3)\\ OH & (4)\end{cases}$ bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel. Man löst dazu nach Paal[1] 1 Teil p-Oxybenzaldehyd in dem 15fachen Gewicht Chloroform unter Erwärmen, kühlt die Lösung ab, wobei etwas Aldehyd auskrystallisiert, und giebt nun die berechnete Menge Brom in Chloroform gelöst in kleinen Anteilen unter Schütteln und Kühlen zu. Das sich anfänglich ölig abscheidende Produkt geht allmählich unter Entwickelung von Bromwasserstoff in Krystalle des Bromoxyaldehyds über.

Die Leichtflüchtigkeit des Broms und der Lösungsmittel wird, wie bei Verwendung vom Brom selbst, häufig Einschlufsröhren nötig machen. So erhitzte Bischoff[2] 36 g Äthylbernsteinsäureanhydrid mit 40 g Chloroform und 46 g Brom in solchen Röhren 5 Stunden auf 130—140°, nach welcher Zeit die Farbe des Broms verschwunden war. Hierauf wurde der Bromwasserstoff im Vakuum weggesogen und das Chloroform aus dem Wasserbade abdestilliert. Zurückblieb Bromäthylbernsteinsäureanhydrid.

Die beste Ausbeute an Bromanil erhält man, wenn man nach Gräbe und Weltner[3] 10 g gepulvertes Paraphenylendiamin in 40 ccm Eisessig löst, wobei man etwas erwärmen kann, und dann diese Lösung nach dem Erkalten zu 40 ccm Brom, welches sich in einem Kölbchen befindet, das durch Wasser gekühlt wird, fliefsen läfst. Man giebt sie ganz allmählich hinzu, damit so wenig Bromdämpfe wie möglich entweichen. Die bald fest werdende Masse rührt man von Zeit zu Zeit um, läfst über Nacht stehen und erwärmt den anderen Tag so lange auf dem Wasserbade, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff und das Entweichen des geringen Überschusses an Brom beendigt ist. Jetzt giebt man Wasser zu, und nach kurzem Erwärmen mit diesem wäscht man aus. Das so erhaltene Produkt wird durch Oxydation mit Salpetersäure schliefslich in Bromanil übergeführt (siehe im Kapitel „Oxydation"). Ausbeute 30—32 g Bromanil.

Tetrabromphenolphtalein[4] entsteht durch Zugabe eines Gemisches von 10 Teilen Brom mit 10 Teilen Eisessig, welches man langsam zur siedenden Lösung von 5 Teilen Phtalein in 20 Teilen Alkohol fliefsen läfst. Beim Erkalten krystallisieren etwa 7,5 Teile der Tetrabromverbindung aus. Der Rest kann aus der Mutterlauge durch Abdampfen gewonnen werden.

Böttinger[5] fand es zweckmäfsig, die Bromierung der Anhydropyrogallopropionsäure in einem Gemisch von Eisessig und Chloroform vorzunehmen. Die Reaktion führt zur dreifach und fünffach gebromten Säure.

Als gute Darstellung[6] des Tribromresorcins wird empfohlen, die Lösungen von 50 g Resorcin in 2 Liter Wasser und von 72 ccm Brom in 1 Liter

---

[1] *B.* 28. 2409. — [2] *B.* 24. 2016. — [3] *Ann.* 263. 32. — [4] *Ann.* 202. 78.
[5] *B.* 16. 2411. — [6] *M. Ch.* 4. 227.

Salpetersäure zu mischen, und den entstandenen Niederschlag hernach aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren.

Ein besonders brauchbares Lösungsmittel für Bromierungszwecke ist, wie Wolff[1] gefunden, die Salzsäure.

Giebt man zu einer einige Grade unter Null abgekühlten Lösung von 3 Teilen Lävulinsäure in 12 Teilen konzentrierter Salzsäure tropfenweise 4 Teile Brom und sorgt durch stetes Umschütteln des Gefäfses dafür, dafs das Brom sofort in Lösung geht, läfst die Flüssigkeit sodann bis zur völligen Entfärbung bei niederer Temperatur stehen, giefst dieselbe in viel kaltes Wasser und filtriert von eventuell ausgeschiedener Dibromlävulinsäure ab, so geht beim Ausschütteln mit Äther in diesen Monobromlävulinsäure über. Sie ist zu ihrer Reinigung aus viel siedendem Schwefelkohlenstoff umzukrystallisieren. Bedient man sich an Stelle der konzentrierten Salzsäure als Lösungsmittel des Äthers oder Chloroforms, so geht die Reaktion stets zu weit und führt fast ausschliefslich zur Bildung von Dibromlävulinsäure.

Gans gelang es im Anschlusse daran, durch Bromieren der Brenztraubensäure in salzsaurer Lösung — 1 Teil Säure vom Siedepunkt 165° bis 170° und 4 Teilen konzentrierte Salzsäure — bei etwa 12—15° die bis dahin vergeblich gesuchte Monobrombrenztraubensäure darzustellen. Aber auch zur Gewinnung von Dibrombrenztraubensäure scheint das Verfahren das beste zu sein. Man hat für diesen Zweck nur nötig, die berechnete Menge Brom bei 30—35° zur Einwirkung kommen zu lassen.

Michael[2] zeigte, dafs, wenn man 1 Mol. Essigsäure, 1 Mol. Brom und etwas Schwefelkohlenstoff in völlig trockenem Zustande am Rückflufskühler erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwickelung aufhört, man bis 90 % der theoretischen Menge an Monobromessigsäure erhält. Das Entweichen der Bromwasserstoffsäure erfordert hier wie also bei allen Bromierungen die Anwendung von Brom in geringem Überschufs (ca. 5 %).

Für die Homologen der Essigsäure ist dies Verfahren nicht anwendbar. Dagegen fand Michael,[3] dafs deren Chloride nach dieser Methode bromiert werden können (siehe weiterhin die Volhardsche Methode, die auf Gegenwart von Phosphor beruht). Man erhitzt das Chlorid zu dem Zweck mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom, um das bromierte Derivat zu bilden, und ziemlich viel Schwefelkohlenstoff in einem Kolben, der mit Rückflufskühler versehen ist, bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung. Brom und Schwefelkohlenstoff müssen auch hier gut trocken sein. Durch Eingiefsen des bromierten Chlorids in Wasser erhält man die Säure, in Alkohol den entsprechenden bromierten Ester. Michael bromierte nach der Methode z. B. 200 g Buttersäurechlorid in etwa 10 Stunden, und erhielt schliefslich nahezu die berechnete Menge Brombuttersäureester.

Verschiedenheit der Erfolge je nach den angewandten Lösungsmitteln.

Die sich anreihenden Mitteilungen sollen weitere Beläge für die Abhängigkeit vieler Reaktionen vom angewandten Lösungsmittel sein.

---

[1] *Ann.* 264. 233. — [2] *B.* 10. 1823. — [3] *Am. Ch.* 5. 203.

Bei seinen Versuchen, Aldehyd zu bromieren, fand PINNER,[1] dafs, wenn man ihn in Form von Paraldehyd mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff mischt, sich keine analysierbaren Substanzen gewinnen lassen, wohl aber solche erhalten werden, wenn man den Paraldehyd mit etwas mehr als seinem doppelten Gewicht Essigester verdünnt. Er kam so zum Dibrom- und Tribromaldehyd.

Kocht man nach SCHUNK und RÖMER[2] Flavopurpurin mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, so tritt keine Reaktion ein. Löst man dagegen Flavopurpurin in kochendem Eisessig und fügt Brom hinzu, so erhält man nach dem Erkalten Nadeln von Tribromflavopurpurin.

HANTZSCH und MAI[3] fanden, dafs man p-Bromphenol in einer Ausbeute von mindestens 85 % der Theorie erhält, wenn man in Schwefelkohlenstofflösung bromiert, während die bis dahin übliche Methode, die Eisessig verwendete, weit schlechtere Ausbeuten liefert.

Wie sehr verschieden derselbe Körper vom Brom je nach den Lösungsmitteln angegriffen werden kann, mag noch folgende Mitteilung von BAEYER und BLOEM[4] zeigen. Das Acetylamidoderivat des Acetophenons liefert in Gegenwart von Wasser oder Eisessig ein im Kern bromiertes Produkt. Nimmt man dagegen die Bromierung in Chloroform oder Schwefelsäurelösung[5] vor oder setzt man die Substanz Bromdämpfen aus, so findet der Eintritt des Broms an zwei Stellen, im Kern und in der Seitenkette, statt, und man erhält das Dibrom-m-Brom-o-acetylamidoacetophenon

$$C_6H_3Br\begin{matrix} \diagup COCHBr_2 \\ \diagdown NH.CO.CH_3 \end{matrix}.$$

Brom in statu nascendi.

Will man Brom in statu nascendi zur Einwirkung bringen, so giebt man zur Lösung des betreffenden Körpers bromsaures Salz und Bromwasserstoffsäure, oder Natriumbromid und Natriumbromat und setzt schliefslich die nach der Gleichung

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,H_2SO_4 = 6\,NaHSO_4 + 3\,H_2O + 6\,Br$$

nötige Menge Schwefelsäure[6] zu. Oder endlich löst man Brom in Natronlauge (Kalilauge), und säuert hernach diese Lösung an, worauf das aus dem Hypobromit wieder freigemachte Brom ebenfalls in statu nascendi zur Einwirkung gelangt.

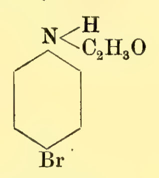
HEINICHEN[7] konnte bei der Darstellung der Dibromsulfanilsäure, wozu er teils von der Sulfanilsäure selbst, teils von deren Bariumsalz ausging, nur wenn er mit Brom in statu nascendi arbeitete, die Bildung von Tribromanilin, dessen Entstehen die anderen von ihm angewandten Methoden veranlafsten, ganz vermeiden. Zu dem Zweck verwendet er entweder eine frisch bereitete Auflösung von Brom in Natronlauge, die er verdünnt der mit der nötigen Menge Salzsäure vermischten Sulfanilsäure langsam zutröpfelt, oder bromsaures Salz, indem er der Sulfanilsäure die entsprechende Menge Bromwasserstoffsäure zusetzt. Er löste z. B. 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm heifsem

[1] *Ann.* 209. 48. — [2] *B.* 10. 1823. — [3] *B.* 28. 978. — [4] *B.* 17. 996.
[5] *M. Ch.* 10. 813. — [6] *D. R.-P.* 26642. — [7] *Ann.* 253. 269.

Wasser und gab 37,6 g einer 43prozentigen Bromwasserstoffsäure zu. In diese Mischung wurde unter Umrühren eine Lösung von 11,1 g $KBrO_3$ in 250 ccm Wasser einlaufen gelassen. Dauer der Bromierung 30 Minuten; Ausbeute 90 %; bei Anwendung der Lösung von Brom in Natronlauge erhielt er sogar 95 %.

Natürlich vermag Brom in statu nascendi auch oxydierend zu wirken, indem durch Wasserzersetzung in Gegenwart der oxydierbaren Substanzen $H_2O + Br = 2HBr + O$ Oxydation an Stelle von Bromierung eintritt. So teilt VAUBEL[1] mit, dafs naszierendes Brom Brenzkatechin und Hydrochinon oxydiert, während Resorcin bei dessen Einwirkung 3 Atome Brom aufnimmt. Wir sehen hier den grofsen Einflufs der Stellungsisomerie auf den Verlauf einer Arbeitsmethode. Unter Bedingungen, unter welchen die Ortho- und Paraverbindung oxydiert werden, wird die Metaverbindung bromiert.

Fügt man nach SLOSSON[2] bei 0° eine alkalische Hypobromitlösung, bestehend aus 14—18 g Kaliumhydroxyd, 140—180 g Wasser und 16 g Brom, zu einer gesättigten wässerigen Lösung von Acetanilid, so bleibt die Flüssigkeit auch längere Zeit klar, es findet keine Reaktion statt. Säuert man aber mit verdünnter Essigsäure an, so wird Acetparabromanilid



in quantitativer Ausbeute niedergeschlagen.

PRAGER[3] rührte 100 g α-Acetnaphtalid $C_{10}H_7NH.C_2H_3O$ mit Wasser an, setzte eine Lösung von 85 g Brom in 70 g Natronlauge von 30 % zu, und fügte zur Mischung allmählich 75 g Salzsäure von 26 %. Während des Zusatzes der Salzsäure wurden durch Rühren mit einem Pistill die sich bildenden Klümpchen zerdrückt. Hierauf ward der schwach gelbe Brei abgesogen, mit Wasser ausgekocht, und aus Alkohol umkrystallisiert, worauf die Ausbeute an krystallisiertem Bromacetnaphtalid $C_{10}H_6BrNH.C_2H_3O$ wenig zu wünschen übrig liefs.

Die oxydierende Wirkung des naszierenden Broms kann sich natürlich bei mancherlei Reaktionen sehr störend erweisen. Auch in solchen Fällen mag dann die Benutzung nahestehender Derivate häufig diese Schwierigkeit beseitigen können, wie folgendes Patent lehrt. Es schliefst sich gewissermafsen an die SLOSSONsche Bromierung des Acetanilids und PRAGERsche Bromierung des Acetnaphtalids an. Hier mufs man ja auch durch Verseifung des Acetylprodukts quantitativ Parabromanilin und Bromnaphtylamin erhalten, welches wohl die beste Methode zu deren Darstellung sein wird.

Will man mittels naszierenden Broms (natürlich auch Chlors) Amidobasen bromieren (chlorieren), so sind die Erfolge durch die gleichzeitige Oxydationswirkung unerfreuliche, heifst es daher auch in diesem Patente.[4] Das ändert sich aber, wenn man statt vom Amidokörper von einem Acetylderivat ausgeht, das man hernach verseift.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 48. 75. — [2] *B.* 28. 3266. — [3] *B.* 18. 2159. — [4] *D. R.-P.* 97101.

Man kommt dann mit der theoretischen Menge, also 2 Mol. Brom oder Chlor aus, und zwar tritt das Halogen dem Patent zufolge in die Orthostellung zu den Amidogruppen, während SLOSSON Parabromanilin erhielt.

So ist die Darstellung von Dibrombenzidin folgende: 26,8 kg Diacetbenzidin werden in 55 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und durch Ausgiefsen in 400 Liter Wasser in feiner Suspension erhalten.

$$\begin{array}{c}\text{Br} \qquad\qquad \text{Br} \\ \genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_2H_3O} > N - C_6H_3 - C_6H_3 - N < \genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_2H_3O}\end{array}$$

In dieselbe läfst man unter Kühlung und stetem Rühren 300 Liter einer unterbromigsauren Natronlösung, die im Liter 160 g aktives Brom enthält, einfliefsen. Gleich beim Beginn der Reaktion tritt Tiefdunkelfärbung auf, und das Endprodukt der Reaktion stellt einen fast schwarzen Niederschlag dar.

Zur Reinigung kocht man ihn nach dem Filtrieren einige Zeit mit verdünnter Sodalösung, die alles anhaftende Brom aufnimmt, und erhält so die bromierte Acetylbase als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver. Zur Verseifung kocht man 1 Gewichtsteil des Diacetylderivates 12—15 Stunden mit ca. 3 Teilen 35prozentiger Salzsäure, oder besser 1 Teil Acetylverbindung mit ungefähr der doppelten Menge 50prozentiger Schwefelsäure. Die freie Base ist nicht luftbeständig, ihre salzsauren und schwefelsauren Salze sind im Gegensatze zu denen des Benzidins in heifsem Wasser leicht löslich.

Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen.

Von MICHAEL[1] rühren die folgenden Allgemeinbemerkungen über die Ausführung von Bromadditionen her, die wir als wertvolle Fingerzeige für alle Halogenadditionen hier wiedergeben.

Die Bromaddition an ungesättigte Körper wurde zuerst durch Stehenlassen der Substanz in einer Atmosphäre von Brom, bis dieselbe um die berechnete Gewichtsmenge zugenommen hatte, ausgeführt. Dies liefert jedoch meist keine sehr reinen Produkte. Hierfür haben wir das Beispiel des Bibrompropylalkohols (S. 287) schon kennen gelernt. Später versuchte man, die zu bromierende Substanz in einem Mittel zu lösen, das unter den angewandten Bedingungen vom Halogen nicht oder schwierig angegriffen wird, und im Falle die Addition sich nicht im Tageslicht vollzog, sie in Einschmelzröhren bei höherer Temperatur vorzunehmen gestattete. Dieses Verfahren läfst sich nun nach MICHAEL in zweifacher Art modifizieren. Zunächst ist das Prinzip des Lösens nur dann richtig, wenn der betreffende Körper ziemlich leicht löslich ist. Anderenfalls sollte man es nicht versuchen, denselben aufzulösen, sondern nach einem Mittel suchen, worin das Additionsprodukt löslich ist. Der Vorgang besteht in diesem Falle darin, dafs ein kleiner Teil der Substanz sich auflöst. Es findet eine Addition statt und nun gehen darauf folgend Lösung und Addition vor sich, bis man eine Lö-

[1] *J. pr. Ch.* 2. 52. 291.

sung des Additionsproduktes bekommt. Weiter ist es ein Irrtum, die Addition, falls sie sich nicht im zerstreuten Tageslicht vollzieht, bei erhöhter Temperatur vorzunehmen, da sie in fast allen solchen Fällen durch Sonnenbestrahlung gelingt. Dieses letztere Verfahren bietet auch den gewifs sehr hoch zu veranschlagenden Vorteil, dafs man beliebig grofse Mengen Substanz auf einmal in Arbeit nehmen und den Vorgang statt im Einschlufsrohr sich in einer Stöpselflasche vollziehen lassen kann, sowie dafs man meist ein reineres Produkt gewinnt. Diese seine Anschauungen hat er durch zahlreiche Beispiele belegt, von denen wir einige hier anreihen.

Zur Darstellung der gewöhnlichen $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure sollte man[1] Crotonsäure $CH_3—CH=CH—COOH$ in einer grofsen Quantität Schwefelkohlenstoff auflösen, und allmählich eine mit demselben Reagenz verdünnte Bromlösung hinzufügen. Da aber die entstehende $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist, so braucht man nur die Krotonsäure in eine Stöpselflasche zu bringen, mit wenig CS_2 zu übergiefsen, alsdann die berechnete Menge mit dem gleichen Volum CS_2 verdünnten Broms hinzuzufügen, und das Gemisch in einem grofsen Becherglase unter Wasserkühlung der Lichtwirkung auszusetzen. Die Addition findet hierauf schon an hellen Tagen schnell statt, und deshalb soll man die Lichtintensität sogar so wählen, dafs die Vereinigung zur Dibrombuttersäure $CH_3—CHBr—CHBr—COOH$ nicht gar zu schnell erfolgt.

Bei der Darstellung des Zimtsäuredibromids läfst sich der Vorteil des Verfahrens besonders erkennen. In diesem Falle hatten Fittig und Bender[2] ebenfalls Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel angewandt. Weil sich aber die Zimtsäure hierin nur wenig löst, ist die Darstellung gröfserer Mengen Dibromürs auf diesem Wege sehr umständlich. Da sich jedoch diese Verbindung leicht in Äther löst, konnte Michael folgender Art beliebige Mengen von ihr bequem darstellen. Er übergiefst dazu 100 g Zimtsäure $C_6H_5—CH=CH—COOH$ mit 200—250 ccm trockenem Äther, kühlt das Gefäfs mit Eiswasser, und bringt im zerstreuten Tageslicht die berechnete Menge Brom hinzu. Die Addition ist bei Lichtwirkung aufserordentlich empfindlich, und man darf das Gemisch der direkten Sonnenbestrahlung nur kurze Zeit aussetzen. Besser ist es sogar, das Gefäfs nur in helles zerstreutes Licht zu stellen, da auch in diesem Falle die Reaktion ziemlich rasch vor sich geht. Nach dem Verschwinden des freien Broms wird der Äther abdestilliert, worauf fast die theoretische Menge reinen Zimtsäuredibromürs $C_6H_5—CHBr—CHBr—COOH$ vom Schmelzpunkt 195° zurückbleibt.

Pictet[3] kam zum reinen Isodibrombernsteinsäureanhydrid derart, dafs er eine Lösung von Maleinsäureanhydrid

$$\begin{matrix} H—C—CO \\ \| \\ H—C—CO \end{matrix} \!\!>\! O$$

und Brom in Chloroform im Einschlufsrohr auf 100° erhitzte. Michael kam viel bequemer folgender Art zu ihm. Das gepulverte Anhydrid wird mit trockenem Chloroform übergossen und die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Die Flasche wird nun unter Wasserkühlung der direkten Sonnenbestrahlung, bis Entfärbung eingetreten ist, ausgesetzt. Meistens scheidet sich ein wenig Isodibrombernsteinsäure ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird auf dem

---

[1] *Am. Ch.* 2. 12. — [2] *Ann.* 195. 140. — [3] *B.* 13. 1670.

Wasserbade vom Chloroform befreit, und, im Falle es sich um die Darstellung der Säure handelt, der Rückstand etwa mit dem gleichen Volum Wasser vermischt, wobei man durch Abkühlung dafür sorgt, dafs keine heftige Reaktion vor sich geht. Man erhält eine breiige Masse, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Wasser die fast reine Isodibrombernsteinsäure darstellt.

Weit schwieriger gestalten sich nach MICHAEL die Fälle, wenn man mit einem Körper wie Fumarsäure

$$\begin{array}{c} HOOC-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

arbeitet, der, selbst wenn man ihn mit Brom erhitzt, dieses nicht direkt addiert, und der auch ein schwerlösliches Additionsprodukt giebt. Zwar erfolgt grade in diesem Falle die Addition leicht, wenn etwas Wasser[1] zugegen ist, aber reine Dibrombernsteinsäure läfst sich so nur beim Arbeiten mit kleinen Mengen gewinnen, gröfseren Mengen bleibt stets unveränderte Fumarsäure beigemischt. In diesem Falle verwendete er nun mit bestem Erfolg Eisessig als Lösungsmittel, da dieser auch bei 100° nicht von Brom angegriffen wird, und erhitzte die eisessigsaure Lösung mit etwas überschüssigem Brom 8 Stunden im Wasserbade. Selbst mit mehr als 200 g Fumarsäure als Ausgangsmenge kann man so von ihr freie Dibrombernsteinsäure in einer Ausbeute von 205 bis 210 °/₀ des Ausgangsmaterials erhalten.

Bei so empfindlichen Körpern, wie der Allozimtsäure, können auch beim einfachen Addieren von Brom schon Umlagerungen eintreten, wie LIEBERMANNS[2] Mitteilungen zeigen. Er löste den Allozimtsäuremethylester im 15 fachen Gewicht trockenen Schwefelkohlenstoffs, und liefs die für gleiche Moleküle berechnete Brommenge durch einen äufserst engen kapillaren Heber unter Abkühlung und häufigem Umschütteln des Gefäfses so langsam zufliefsen, dafs das Zusammenbringen der Reagentien mehrere Stunden in Anspruch nahm. Die Absorption des Broms ging ohne Bromwasserstoffentwickelung vor sich. Da aber schliefslich völlige Entfärbung noch nicht eingetreten war, wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wo diese erreicht, aber auch eine Spur Bromwasserstoff gebildet war. Die um diese Zeit ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als Zimtsäuremethylesterdibromid. Beim freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs schied sich noch mehr von ihnen aus, so dafs also der gröfste Teil des Allozimtsäureesters in das zugehörige Zimtsäurederivat übergegangen war. Beim völligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs aber blieb ein halbkrystallinisch öliger, zäher Rückstand, welcher auf Porzellan abgesogen wurde. Kalter Petroläther löst nun Zimtsäureesterdibromid gar nicht, und durch Extrahieren mit ihm wurde dann das aus ihm hernach auskrystallisierende eigentlich gesuchte Allozimtsäuremethylesterdibromid $C_9H_7Br_2O_2-CH_3$ erhalten.

Es kommt auch vor, dafs sich Bromadditionen in Gegenwart von Lösungsmitteln überhaupt als unausführbar erweisen, weil bei gewöhnlicher Temperatur von der Substanz zu wenig gelöst wird, in der Wärme das addierte Brom aber sogleich als Bromwasserstoff wieder abgespalten wird. Derartiges beobachteten z. B. ELBS und BAUER[3] beim p-Dinitrostilben. Sie fanden als

---

[1] *Ann. Suppl.* 1. 131 und *B.* 18. 676. — [2] *B.* 24. 1108.
[3] *J. pr. Ch.* 2. 34. 344.

beste Additionsbedingung schliefslich die, dafs sie das Material neben Brom unter Glasschalen stellten. Wenn auch so die Addition im Laufe einiger Tage befriedigend verläuft, wird sie aber selbst im Sonnenlicht nie quantitativ.

Die Anlagerung von Brom an ungesättigte Verbindungen verläuft also durchaus nicht immer glatt, wenigstens konnte BENNET[1] kein Additionsprodukt der Dichlorakrylsäure erhalten. ANDREWS[2] kam zu ihm aber, als er die Dichlorakrylsäure mit einem Mol. Brom auf 100° erwärmte. Das fast farblose Reaktionsprodukt war die erwartete Dichlordibrompropionsäure. HENRY[3] hat durch direkte Addition an das Dipropargyl $CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$ sogar das Oktodipropargylbromid $C_6H_6Br_8$ erhalten. FREUND[4] giebt hinwiederum an, dafs Trimethylen sich nur langsam mit Brom zum Trimethylenbromid verbindet.

Während derartige Reaktionen also, wie wir im vorangehenden sahen, im allgemeinen durch Sonnenlicht günstig beeinflufst werden, sind doch auch hiervon Ausnahmen bekannt. Man kann z. B. die Orthonitrozimtsäure ganz wie die Zimtsäure bromieren, indem man sie in flüssiges Brom einträgt oder Bromdämpfe auf sie wirken läfst. Merkwürdigerweise verhindert aber das Licht die Aufnahme der Dämpfe, da nach FRIEDLÄNDERS[5] Beobachtungen Nitrozimtsäure im Bromdampfe, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so gut wie gar nicht an Gewicht zunimmt. Wie WISLICENUS[6] bewiesen hat, erhält man, was von grofsem theoretischen Interesse ist, Angelicasäuredibromür nur, wenn man die Bromaddition an die Säure im Dunkeln sich vollziehen läfst, während das isomere Tiglinsäuredibromür, wenn man im Tageslichte arbeitet, entsteht. Ausführliche Untersuchungen über den Einflufs des Lichtes auf den Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen lieferte ferner SCHRAMM.[7] Wie sehr auch hier der Erfolg von der Arbeitsweise abhängen kann, sollen uns die Mitteilungen PINNERS[8] lehren. Es war im Laufe der Jahre bekannt geworden, dafs durch Addition von Brom an die Tetrolsäure $CH_3.C\equiv C-COOH$ 2 isomere Dibromkrotonsäuren $CH_3-CBr=CBr-COOH$ entstehen. PINNER fand nun, dafs sich im Dunkeln die bei 94°, im Sonnenlicht die bei 120° schmelzende Modifikation bildet. Aufserdem zeigte sich aber auch ein grofser Einflufs der Lösungs- bezw. Verdünnungsmittel auf den Verlauf der Reaktion. Arbeitet man mit in Chloroform gelöster Tetrolsäure, der man bei 0° mit Chloroform verdünntes Brom zufügt, so erhält man ausschliefslich Dibromkrotonsäure. Da Brom, wenn auch langsam, auf Chloroform einwirkt, glaubte er gut daran zu thun, das Chloroform durch Kohlenstofftetrachlorid zu ersetzen, fand aber, dafs die Reaktion dann weiter geht.

Sollte das vielleicht öfter der Fall sein?

Wendet man also Tetrachlorkohlenstoff an, so erhält man im Licht als Hauptprodukt stets Tribromkrotonsäure, und wenn die Einwirkung oberhalb 0° erfolgt, sogar etwas Tetrabromkrotonsäure.

Auch WALLACH[9] hat das Pinen in Tetrachlorkohlenstofflösung Brom aufnehmen lassen und im gleichen Lösungsmittel liefsen ASCHAN und BRÜHL[10] den Methylester des Oxymethylenkampfers 1 Mol. Brom addieren.

---

[1] *B.* 12. 656. — [2] *B.* 14. 1679. — [3] *J. pr. Ch.* 117. 231. — [4] *M. Ch.* 2. 642.
[5] *B.* 13. 2257. — [6] *Ann.* 272. 98. — [7] *M. Ch.* 8. 101.
[8] *B.* 28. 1877. — [9] *Ann.* 264. 3. — [10] *B.* 27. 2403.

Schliefslich haben wir zu erwähnen, dafs manchen zweibasischen Säuren mit Doppelbindung, nämlich denjenigen mit dem Atomkomplex $>C=C<{COOH \atop COOH}$ die Additionsfähigkeit für Brom abgeht. Näheres über diesen Gegenstand hat LIEBERMANN[1] mitgeteilt.

Bromierung nahestehender Derivate.

In den vorangehenden Mitteilungen konnten wir schon nicht vermeiden, einzelne Fälle anzuführen, in denen es vorteilhafter war nahestehende Derivate des Ausgangsmateriales an Stelle von ihm selbst zu bromieren. Es handelte sich dabei um die Bromierung des Chlorides einer Säure (Seite 294) statt dieser selbst, sowie von Acetylderivaten statt der freien Amidobasen (Seite 296). Hier sollen sich nun Sulfosäuren und Karbonsäuren anreihen.

Die häufiger beobachtete Erscheinung, dafs aromatische Sulfosäuren bei der Einwirkung von Brom gebromte Kohlenwasserstoffe liefern, ist zuerst von KELBE[2] als ziemlich allgemein gültige Reaktion erkannt worden. Durch Einwirkung von Brom auf eine im Dampfbade erhitzte Lösung von 39,5 g α-cymolsulfosaurem Natrium erhielt er 28,5 g Bromcymol, während die theoretische Ausbeute 31,3 g betragen hätte.

$$SO_2<{C_{10}H_{13} \atop OH} + Br_2 + H_2O = H_2SO_4 + HBr + C_{10}H_{13}Br.$$

Und zwar geht diese Reaktion um so leichter von statten, je rascher der betreffende Kohlenwasserstoff von Brom angegriffen wird. Sie wird sich also in den Fällen empfehlen, in welchen die direkte Einwirkung von Brom auf die Kohlenwasserstoffe zu heftig verläuft. (Die Erfolge mit Chlor sind hier wenig zufriedenstellend.)[3]

Auch BAUER[4] kam zum Brombutyltoluol

(Benzolring mit CH_3 oben, Br links oben, C_4H_9 unten), indem er in der Butyltoluolsulfosäure (Benzolring mit CH_3 oben, SO_3H links oben, C_4H_9 unten)

die Sulfogruppe durch Brom ersetzte. Zu diesem Zwecke liefs er bei 50 bis 60° in die wässerige Lösung des butyltoluolsulfosauren Natriums oder in die der freien Sulfosäure die berechnete Menge Brom, welches in Bromwasserstoffsäure gelöst war, und zwar 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Sulfosäure, langsam eintropfen. Das Brom verschwindet alsbald, und es setzt sich nach kurzer Zeit ein gelbes Öl ab, welches der bromierte Kohlenwasserstoff ist. Aufserdem bildet sich noch eine bromierte Sulfosäure, welche aber in Lösung bleibt. Nachdem sämtliches Brom eingetragen war, wurde die Flüssigkeit so lange bei obiger Temperatur auf dem Wasserbade stehen gelassen, bis alles Brom verschwunden und die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Hierauf wurde das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter gesammelt, mit Wasser ge-

---

[1] *B.* 28. 143. — [2] *Ann.* 179. 68. — [3] *B.* 16. 617. — [4] *B.* 27. 1619.

waschen, getrocknet und fraktioniert, worauf bei 240—242° das Brombutyltoluol überging.

Während Bromderivate des Alizarins und seiner Homologen früher durch Erhitzen dieser Substanzen mit Brom im Einschlufsrohr gewonnen wurden, gelingt es auch hier, in das Alizarin und seine Homologen Brom weit leichter einzuführen, wenn man von den Sulfosäuren ausgeht und dieselben in heifser verdünnter wässeriger Lösung mit Brom behandelt. Dabei findet denn ein glatter Ersatz der Sulfogruppe durch Brom statt

$$C_{14}H_5.O_2.(OH)_2.SO_3H + 2Br + H_2O = C_{14}H_5.O_2.(OH)_2Br + HBr + H_2SO_4.$$

Diese Reaktion hat vor dem Erhitzen von Alizarin mit Brom den wesentlichen Vorzug, dafs sie sehr viel leichter rascher und bequemer auszuführen ist, dafs sie sehr glatt verläuft und deshalb fast quantitative Ausbeuten liefert. Die Alizarinsulfosäure wird nämlich ganz glatt in Bromalizarin und Schwefelsäure gespalten, während sonst fast immer bei der Einwirkung von (Chlor oder) Brom auf die wässerige Lösung einer Sulfosäure neben dem (gechlorten oder) gebromten Kohlenwasserstoff auch noch (gechlorte und) gebromte Sulfosäuren entstehen, wie wir das auch soeben bei der Butyltoluolsulfosäure erfuhren.

Zur Ausführung des Verfahrens werden z. B. 24 kg Alizarin[1] mit 60—80 kg Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt im Wasserbade sulfiert, bis eine Probe sich in kaltem Wasser klar löst. Man giefst dann die Masse in 150—200 Liter Wasser, verjagt die schweflige Säure aus der Flüssigkeit durch Kochen und läfst nun aus einem Scheidetrichter, welcher unter das Niveau der Flüssigkeit taucht, 16 kg Brom bei einer Temperatur zwischen 50 und 100° zufliefsen. Bei gutem Umrühren wird das Brom vollständig absorbiert und die Umsetzung geht momentan vor sich. Statt so mit freiem Brom zu arbeiten, ist es noch bequemer, dasselbe in statu nascendi anzuwenden, indem man unter denselben Bedingungen die entsprechende Menge Bromsalzlösung, die man durch Auflösen der berechneten Menge Brom in Natronlauge erhält, zufliefsen läfst. Man filtriert das gebildete Bromalizarin ab, und wäscht es bis zur neutralen Reaktion mit Wasser aus.

(Leitet man durch die Lösung, statt Brom zufliefsen zu lassen, Chlorgas, so lange bis die Menge des sich ausscheidenden Chloralizarins nicht mehr zunimmt, so kommt man zu diesem Halogensubstitutionsprodukt.)

Später[2] wurde gefunden, dafs die Reaktion in gleicher Weise auch auf Alizarindisulfosäure, ferner auf die Disulfosäuren des Anthrapurpurins und des Anthrachrysons anwendbar ist und ebenso glatt verläuft. Es wurden so Dichloralizarin, Dichlor- und Dibromanthrapurpurin, sowie Dichlor- nnd Dibromanthrachryson dargestellt.

Nicht nur die Sulfogruppe, sondern auch leichtabspaltbare Karboxylgruppen können auf diesem Wege durch Brom ersetzt werden.

So kommt Lederer[3] zum Pentabromaceton so, dafs er Brom auf Acetondikarbonsäure wirken läfst, wobei Kohlensäureabspaltung eintritt. Säuren ähnlicher Konstitution sind vielleicht allgemein vorzügliches Ausgangsmaterial zur Herstellung gebromter Körper, die unter Kohlensäureabspaltung entstehen, so dafs man so zu Verbindungen kommt, welche durch direkte Bromierung

---

[1] *D. R.-P.* 77179. — [2] *D. R.-P.* 78642. — [3] *D. R.-P.* 98009.

des Ausgangsmateriales kaum zu erhalten sind. Das gleiche gilt von jodierten Verbindungen, wie wir bei Hexajodaceton sehen werden.

$$CO<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix} + 10\,Br = CO<\begin{matrix}CHBr_2\\CBr_3\end{matrix} + 5\,HBr + 2\,CO_2\,.$$

Zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Acetondikarbonsäure fügt er langsam Brom. Unter stetem Bewegen der Reaktionsflüssigkeit verschwindet das zugefügte Halogen sofort, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung einer festen Substanz. Das so erhaltene Pentabromaceton wird aus Petroläther umkrystallisiert.

Während Collidin mit Brom keine Substitutionsprodukte liefert, werden solche durch seine Einwirkung auf das Kaliumsalz der Collidinkarbonsäure leicht erhalten. Als Pfeiffer[1] nämlich auf dieses Salz, welches in seinem dreifachen Gewicht Wasser gelöst war, die doppelte Gewichtsmenge Brom am Rückflufskühler wirken liefs, begann lebhafte Reaktion. Nachdem schliefslich noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, und durch Natriumhydroxyd das überschüssige Brom weggenommen war, erstarrte das hinterbleibende Öl zu Krystallen, die sich nach einmaligem Umkrystallisieren als reines symmetrisches Dibromcollidin erwiesen

CH_3

Br Br

CH_3 CH_3

N

Ganz ebenso verhielt sich die Lutidindikarbonsäure. Bei anderen Säuren der Gruppe, wie der Chinolinsäure, ist der Verlauf weniger glatt.

Aufser den bei der Bromaddition Seite 301 erwähnten zweibasischen Säuren von besonderer Konstitution giebt es noch weitere Körperklassen, die sich als solche überhaupt nicht bromieren lassen. Dagegen tritt in einzelnen Fällen in ein ihnen ganz nahestehendes Derivat Brom mit Leichtigkeit ein. Dahin gehört z. B. die Klasse der aliphatischen Nitroprodukte. Nitromethan[2] wird also von Brom nicht angegriffen, führt man es dagegen in Natriumnitromethan über, so kommt man nach der Gleichung

$$CH_2NaNO_2 + Br_2 = CH_2BrNO_2 + NaBr$$

mit Leichtigkeit zum Bromnitromethan.

Bromieren in Gegenwart von Bromüberträgern.

Als Bromüberträger haben hauptsächlich Verwendung gefunden:

Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid.
Eisen, Eisenbromid, Eisenchlorid.
Jod.
Schwefel, Schwefelsäure.
Zinkchlorid.

---

[1] *B.* 20. 1345. — [2] *Ann.* 180. 128.

Über ihre Anwendung sei das folgende mitgeteilt, woraus sich ergiebt, dafs wohl Eisenchlorid der brauchbarste von all diesen Überträgern ist. Die ausführlichste Arbeit über den Gegenstand verdanken wir SCHEUFELEN.[1]

Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid.

BLÜMLEIN[2] trug in 150 g Brom unter guter Abkühlung 1 g Aluminium nach und nach ein, welches sich unter Feuererscheinung löste. Nachdem es wieder auf 0^0 abgekühlt war, gab er allmählich 10 g α-Naphtol zu. Nach Abdunsten des Broms kochte er den Rückstand mit Cumol aus, worauf das entstandene Pentabromnaphtol $C_{10}H_2Br_5.OH$ ungelöst zurückblieb.

RIS[3] trug staubfeines β-Dinaphtylamin in mehr als die achtmal molekulare Menge aluminiumhaltigen Broms allmählich ein, wobei sich eine teigige Masse bildete, die mit Wasser zerrührt wurde. Der Rückstand erwies sich als Oktobrom-β-Dinaphthylamin $C_{20}H_7Br_8N$.

ZELINSKY[4] fand, dafs sich durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid auf 1,3-Dimethylhexamethylen aufserordentlich leicht Tetrabrommetaxylol bildet.

Auch Aluminiumchlorid scheint geeignet. Wenigstens giebt ROUX[5] an, dafs beim allmählichen Eintragen von 20 g Naphtalin in 300 g Brom, welchem 15 g $AlCl_3$ zugesetzt waren, Hexabromnaphtalin erhalten wird, welches er durch Umkrystallisieren aus Benzol reinigte.

Eisen, Eisenbromid, Eisenchlorid.

SCHEUFELEN[6] füllte 10 g trockenes Nitrobenzol, 2 g wasserfreies Eisenchlorid und 4,3 ccm trockenes Brom in ein Rohr, erhitzte 12 Stunden auf 100^0 und erhielt vollkommen chlorfreies Bromnitrobenzol; als er 14 g Monobromnitrobenzol, 11,2 g Brom und 4 g Eisenchlorid alsdann ebensolange auf 75—80^0 erwärmte, hatte sich Paradibromnitrobenzol gebildet.

Auf Benzol wirkt Brom, wie Seite 285 erwähnt wurde, nur bei wochenlangem Stehen erwähnenswert ein. Als er aber zu 300 g Brom, welchem einige Gramme Eisenchlorid zugesetzt waren, langsam Benzol unter Abkühlung und Rückflufskühlung zutröpfelte, erhielt er aus 17 g Benzol 110 g Hexabrombenzol, während die Theorie 119 g verlangt.

SCHIFF[7] kam im Anschlufs an SCHEUFELENS Arbeit zum Bibrombenzol, und in folgender Art auf dem Umwege über eine Diazoverbindung speziell zur Orthoverbindung. Paranitrobrombenzol wurde im Einschlufsrohr mit der theoretischen Menge Brom nebst der zur vollständigen Umsetzung des zugesetzten Eisenchlorids in Eisenbromid nötigen Menge davon zusammengebracht. Die Parastelle im Benzolring war also besetzt. Die Röhren wurden mit 20 g Substanz 50 Stunden auf 85—90^0 erhitzt. Der zähflüssige Inhalt derselben ward alsdann mit Wasser zur Entfernung der Eisenverbindungen gewaschen, und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden $90\,^0/_0$ der Theorie an Dibromnitrobenzol erhalten. Hierauf wurde dessen Nitrogruppe

[1] *Ann.* 231. 52. — [2] *B.* 17. 2486. — [3] *B.* 20. 2621. — [4] *B.* 28. 782.
[5] *Ann. Ch. Ph.* 6. 12. 347. — [6] *Ann.* 231. 164. — [7] *M. Ch.* 10. 39.

mit Zinn und Salzsäure reduziert und im Amidoprodukt die NH_2-Gruppe mittels Äthylnitrit durch ein Wasserstoffatom ersetzt, wodurch SCHIFF jetzt zum Orthodibrombenzol kam.

KERROW[1] hat dann auf SCHEUFELENS Veranlassung die Grenzen der Wirkung von Chlor- und Bromüberträgern zu bestimmen gesucht. Es hat sich hierbei die bemerkenswerte Thatsache ergeben, daſs die bei Gegenwart einer einzigen Nitrogruppe im Benzolringe so auſserordentlich wirksame Unterstützung der Chlorierung und Bromierung durch sie gänzlich unterbleibt, sobald zwei oder drei Nitrogruppen sich in demselben befinden. In allen diesen Fällen werden die Nitrogruppen auch in ihrer Gegenwart leichter abgespalten und durch Brom ersetzt, als die neben ihnen am Ringe vorhandenen Wasserstoffatome.

Sobald aber die Nitrogruppen entfernt sind, zeigt sich wieder der Einfluſs der Überträger in einer rasch weitergehenden Substitution. Während jedoch nach SCHEUFELEN bei Anwendung von Eisenchlorid und Brom bei 100° nicht übersteigenden Temperaturen der Wasserstoff der aromatischen Substanz mit dem Chlor des Eisenchlorids Chlorwasserstoff bildet und nur durch Brom ersetzt wird, wurde jetzt beobachtet, daſs bei höheren Temperaturen (von 180° und mehr) auch ein Teil des Chlors aus dem Eisenchlorid in die organische Verbindung eintreten kann, so daſs in diesen Fällen geratener ist, Eisenbromid (oder das bequemer zu erhaltende Bromür) als Überträger zu benutzen.

Das Eisenbromür findet auch technische Verwendung, wie folgende Angaben zeigen.

135 kg m-Oxybenzoesäure[2] werden in 350 kg Schwefelkohlenstoff in einem Rührgefäſs mit Rückfluſskühler suspendiert, 0,5 kg Eisenbromür hinzugefügt, und alsdann unter Rühren 160 kg Brom einflieſsen gelassen. Die gebildete Bromwasserstoffsäure entweicht durch den Rückfluſskühler. Man unterstützt die Reaktion durch Erwärmen auf 30—40° so lange, bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht und kein Brom mehr vorhanden ist. Alsdann destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab und reinigt die gebildete Brom-m-Oxybenzoesäure durch Umkrystallisieren aus Wasser, wenn man sie sehr rein haben will. Statt Schwefelkohlenstoff kann man Chloroform, Eisessig und noch besser Tetrachlorkohlenstoff benutzen.

Kann man, wie es MEYER und MÜLLER[3] gethan, Eisendraht als Überträger benutzen, so umgeht man damit am bequemsten die etwaigen Unzuträglichkeiten des Eisenchlorids, sowie die Herstellung von Eisenbromid oder Eisenbromür.

MEYER und MÜLLER[4] schmolzen ein Mol. Bromäthyl mit einem Mol. Brom und Eisendraht in eine Röhre ein und erhitzten eine Stunde im Wasserbade. Beim Öffnen entwichen Ströme von Bromwasserstoff und das Bromäthyl war, abgesehen von einer kleinen unangegriffen gebliebenen Menge glatt und ohne Nebenprodukte in Äthylenbromid übergeführt.

Brom wirkt auf Propylbromid so heftig ein, daſs man es nur langsam zu ihm zutropfen lassen kann, jedoch selbst nach dem Erhitzen im Einschluſsrohr auf 100° bleibt ein groſser Teil von ihm unangegriffen. Setzt man aber

[1] *B.* 24. 2939. — [2] *D. R.-P.* 71260. — [3] *B.* 24. 4249.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 46. 196.

Eisendraht[1] zu, so ist die Überführung in Propylenbromid nach $1^1/_2$ Stunden quantitativ

$$CH_3—CH_2—CH_2Br + Br_2 = CH_3—CHBr—CH_2Br + HBr.$$

Jod.

Das Jod wird als solches dem Brom zugesetzt, welches letztere dadurch bedeutend aktiver wird.

Wie KOLBE gefunden hat, wirkt Brom selbst dann nicht unter Bromidbildung auf Schwefelkohlenstoff ein, wenn die gemischten Dämpfe dieser zwei Körper durch rotglühende Röhren geleitet werden. Als aber BOLAS und GROVES[2] 2 Teile Schwefelkohlenstoff mit 14 Teilen Brom und 3 Teilen Jod 48 Stunden bei 150° im Einschlufsrohr digerierten und dessen Inhalt nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge destillierten, bekamen sie Tetrabromkohlenstoff.

KEKULÉ hatte durch forcierte Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol schliefslich Pentabrombenzol erhalten,[3] während die Darstellung von Hexabrombenzol zuerst GESSNER[4] gelang, der Benzol mit chlorfreiem Brom, dem Jod zugesetzt war, 150 Stunden auf 350—400° erhitzte. Wir wissen aus dem vorangehenden bereits, wieviel bequemer man zu diesem kommen kann, wenn man Eisenchlorid als Überträger verwendet.

DIEHL erhielt Oktobromanthracen durch achttägiges Erhitzen von Heptabromanthracen mit Brom und Jod auf über 360°. Eine höhere Bromierung vermochte er selbst durch Erhitzen auf 500° nicht zu erzielen.

Schwefel, Schwefelsäure.

Im Anschlufs an die Darstellung der Monochloressigsäure durch ANGER und BEHAL ist GEUVRESSE[5] folgender Art zur Monobromessigsäure gekommen. Er liefs zu am Rückflufskühler siedendem Eisessig, dem 5% Schwefel zugesetzt waren, Brom tropfen, und erhielt bei Anwendung von wenig mehr als der theoretischen Menge Brom fast theoretische Ausbeute an Monobromessigsäure. Da die Monobromessigsäure im Kühler erstarrt, empfiehlt es sich, zur Verhinderung der Verstopfung den Kühler recht weit zu wählen. Durch Verwendung der doppelten Menge Brom kam GEUVRESSE zur Bibromessigsäure, und Propionsäure führte er so in Brompropionsäure über.

Nach EDINGER[6] ist Schwefel auch als Bromüberträger für aromatische Amine sowie für Chinolin u. s. w. verwendbar. Weil aber Bromschwefel S_2Br_2 als solcher schwer herstellbar ist, ersetzte er ihn in seinen Versuchen bald durch ein Gemisch von Brom und Schwefelblüthe, mit dem er das Amid auf etwa 200° erhitzte. Für die Darstellung von β-Bromchinolin mittels Schwefel, Brom und Chinolin verfuhr er so, dafs er in einem geräumigen ERLENMEYERschen Kolben mit einem Molekül Chinolin 3 Mol. Brom und 3 Mol. Schwefel im Ölbade auf ca. 200° erwärmte. Hierauf wurde die dunkle Reaktionsmasse mehrfach mit konzentrierter Salzsäure heifs ausgezogen, die Filtrate alka-

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 46. 171. — [2] *B.* 3. 508. — [3] *Ann.* 137. 172. — [4] *B.* 9. 1507.
[5] *B. Par.* 7. 365 und 11. 888. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 54. 357.

lisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand ward mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingeengt und das entstandene β-Bromchinolinsalz auf Thonteller gestrichen, auf denen das Salz sehr bald in fast analysenreinem Zustande als schön krystallisierter Körper zurückblieb. Er erhielt 54,8% des angewendeten Chinolins als β-Bromverbindung.

Dafs Schwefelsäure Brom übertragend wirken kann, folgt aus der Beobachtung Bässmanns,[1] der, als er, um Tribrombenzolsulfosäure darzustellen, Tribrombenzol mit $1^1/_2$ Volum rauchender Schwefelsäure ca. 14 Tage im Einschlufsrohr erwärmte, hauptsächlich Pentabrombenzol erhielt. So ungeeignet hiernach die Schwefelsäure für den genannten Zweck erscheint, so zeigt die sich anschliefsende Mitteilung, dafs die Verhältnisse sich auch ganz anders gestalten können. Man mufs allerdings sagen, dafs in diesem Falle die Schwefelsäure nicht nur durch ihre Gegenwart als Bromüberträger, sondern zugleich chemisch wirkt. Trotzdem wollen wir hier nicht, uns zu ängstlich an Prinzipien bindend, auf diese vielleicht sehr ausgestaltungsfähige Methode verzichten, sondern sie anreihen, da ihre Erfolge auf anderem Wege bisher kaum erzielt sind.

Juvalta[2] kommt nämlich folgender Art zum Tetrabromphtalsäureanhydrid. Die Gründe für seine Art des Arbeitens werden wir bei der entsprechenden Chlorverbindung, also bei dem Tetrachlorphtalsäureanhydrid im nächsten Kapitel mitteilen.

10 kg Phtalsäureanhydrid werden mit 60 kg rauchender Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt gemischt, worauf die Masse auf 60° erwärmt wird. Dann läfst man allmählich 40 kg Brom zufliessen. Erst nach dem Eintragen allen Broms steigert man allmählich die Temperatur bis auf schliefslich 200° in dem offen bleibenden Gefäfs. Die Temperatur wird so reguliert, dafs das Brom nicht zu stark abdestilliert und unkondensiert durch den aufgesetzten Rückflufskühler entweicht. Ein kleiner Zusatz von Jod als weiterer Halogenüberträger beschleunigt die Reaktion, ist jedoch nicht absolut notwendig. Sie verläuft hauptsächlich nach folgender Gleichung

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>O + 4Br + 4SO_3 = C_6Br_4<{CO \atop CO}>O + 2SO_2 + 2H_2SO_4.$$

Das entweichende Schwefeldioxyd reifst etwas Brom mit sich, jedoch nur zum kleinen Teile im freien Zustande.

Zur Aufarbeitung behandelt man die Masse so, wie es bei der Herstellung des Tetrachlorphtalsäureanhydrids nach Juvalta angegeben werden wird.

Nach dem gleichen Verfahren kommt er zur Dibromphtalsäure, indem er statt der 40 nur 13 kg Brom zusetzt. Dieses Dibromphtalsäureanhydrid, das im offenen Gefäfs sogleich in grofsen Mengen dargestellt werden kann, ist identisch mit dem früher von Blümlein[3] erhaltenen, welcher sein so schwer zugängliches Präparat durch 18stündiges Erhitzen von 5 g Pentabrom-α-naphtol mit 50 ccm Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. auf 150° im Einschlufsrohr darstellte.

Rupp[4] arbeitet nach Juvaltas Verfahren folgender Art: 5 g Terephtalsäure werden in 40 g rauchender Schwefelsäure, welche etwa 56% Anhydrid ent-

---

[1] *Ann.* 191. 208. — [2] *D. R.-P.* 50177. — [3] *B.* 17. 1482. — [4] *B.* 29. 1627.

hält, gelöst, mit 20 g Brom und 0,5 g Jod versetzt, und am aufgeschliffenen Rückflufskühler im Ölbade auf 65° erhitzt, wobei das Brom unter lebhafter Entwickelung von schwefliger Säure allmählich verschwindet.

Die Temperatur wird im Laufe von 5 Stunden auf 170° erhöht, schliefslich noch für kurze Zeit auf 200° gebracht, bis die Entwickelung des schwefligsauren Gases kaum mehr bemerkbar ist.

$$C_6H_4.(COOH)_2 + 4Br + 4SO_3 = C_6Br_4(COOH)_2 + 2H_2SO_4 + 2SO_2.$$

Das nach dem Erkalten durch Eingiefsen in kaltes Wasser zur Abscheidung gebrachte Reaktionsprodukt enthält indes reichliche Mengen von niedriger bromierten Terephtalsäuren, und ca. 5% eines in Natronlauge unlöslichen Körpers, nämlich Hexabrombenzol. Versuche, die niedriger bromierten Säuren durch stärkeres oder längeres Erhitzen zu perbromieren, scheitern an der dann überwiegend auftretenden Bildung von Hexabrombenzol.

Zinkchlorid.

Müller[1] empfiehlt ein Gemisch von 100 Teilen Benzaldehyd und 60 Teilen Chlorzink in schwacher Wärme zu verflüssigen, und dann nach und nach ein Molekül Brom zuzugeben. Die Reaktion vollzieht sich unter Bromwasserstoffentwickelung. Das Eingiefsen des Reaktionsproduktes in Wasser führt zur Abscheidung des öligen rohen Metabrombenzaldehyds, der durch Fraktionierung rein erhalten wird.

Weitere Bromierungsmittel.

Aufser dem Brom selbst dienen etwa noch zu Bromierungen: Bromkalk, Bromkupfer, Bromphosphor, Bromwasserstoff, Natriumhypobromit, sowie der Austausch des Broms gegen Chlor und Jod. Von diesen Methoden sind diejenigen, bei denen Kupferbromür sowie Phosphor zur Verwendung gelangen, die bei weitem wichtigsten. Während aber die bequeme Darstellung und grofse Wirksamkeit des Phosphorpentachlorids dieses selbst zu einem so wichtigen Chlorierungsmittel macht, kommt hier in Betracht, dafs erstens Phosphorpentabromid weit schwächer als das Chlorid wirkt, und zweitens, dafs man dessen nicht gerade bequeme Darstellung als solche lieber vermeidet, indem man den Phosphor und das flüssige Halogen getrennt zu der zu bromierenden Substanz setzt, so dafs sie erst in Gegenwart dieser sich miteinander verbindend sogleich in statu nascendi auf sie einwirken.

Aus dem gleichen Grunde pflegt man auch fertiges Phosphortribromid nicht zu benutzen, sondern auch hier lieber Phosphor und Brom im entsprechenden molekularen Verhältnis zusammenzugeben.

Bromkalk.

Stenhouse[2] hatte schon durch Einwirkung von Bromkalk auf Pikrinsäure Brompikrin erhalten. Eine genaue Vorschrift für dieses Verfahren

[1] *D. R.-P.* 33064. — [2] *Ann.* 91. 309.

gaben dann Bolas und Groves.[1] Man löscht 4 Teile Kalk mit Wasser und setzt unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung 6 Teile Brom allmählich und hernach 1 Teil Pikrinsäure zu. Bei der dann erfolgenden Destillation ist alles Brompikrin im ersten Viertel des Destillates enthalten. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird es durch fraktionierte Destillation gewonnen. Ausbeute etwa 95 % der Theorie nach der von ihnen aufgestellten Gleichung.

Lellmann und Schwaderer[2] liefsen Bromkalk auf Piperidin wirken. Sie setzten nämlich zu 300 g mit Wasser angerührtem Kalkhydrat 130 g Brom und liefsen zu diesem in einer Retorte befindlichen Gemisch langsam eine Lösung von Piperidin in Wasser zufliefsen, während gleichzeitig ein Dampfstrom durchgeleitet wurde. Das in der Vorlage sich ansammelnde Öl erwies sich als Brompiperidin $C_5H_{10}NBr$. Schon früher hatte übrigens Preibisch[3] Bromkalk auf Nitromethan, aber ohne Erfolg, einwirken lassen.

Bromkupfer.

Das Interesse am Kupferbromür beruht auf der Sandmeyerschen Reaktion, jener merkwürdigen Beobachtung, dafs, wenn man auf Diazoverbindungen, die man bei den aromatischen Körpern doch so leicht aus den Amidoverbindungen erhält, Kupferoxydulverbindungen unter geeigneten Bedingungen wirken läfst, das am Kupferoxydul sitzende Atom, in unserem Falle also das Brom, an die Stelle des Diazorestes tritt. Da nun weiter doch die Amidogruppen durch Reduktion der Nitrogruppen nach meist quantitativ verlaufenden Reaktionen entstehen, kann man auf diese Art an die Stelle der Nitrogruppe des betreffenden Körpers das am Kupferoxydul sitzende Atom bringen, und auf eine hohe Ausbeute an dem neuen Körper rechnen, bei welchem man aufserdem von vornherein die Stellung des eingeführten Atoms am Ringe kennt. Aber nicht nur am Kupferoxydul sitzende Atome, sondern sogar Atomkomplexe können so übertragen werden, was wir, um nicht unvollständig zu bleiben, hier gleich mit erwähnen müssen. So kann man also z. B. mittels Kupfercyanür die Cyangruppe an die Stelle des Diazorestes bezw. einer Nitrogruppe bringen. Wir werden der Sandmeyerschen Reaktion noch häufig im Buche begegnen. Alle auf sie bezüglichen Stellen findet man natürlich mittels des Registers auf. Da sie zuerst für Chlorierungszwecke verwendet wurde, kommen wir beim Chlorieren ausführlicher wieder auf sie zurück.

Kupferbromür für diese Reaktion[4] bereitet man z. B. so: 125 g $CuSO_4 + 5H_2O$, 360 g KBr, 800 g H_2O, 110 g konzentrierte H_2SO_4 und 200 g Cu werden bis zur annähernden Entfärbung am Rückflufskühler gekocht. Anilin $C_6H_5.NH_2$ z. B. geht also durch dieses Reagens, in entsprechender Weise für die Behandlung mit der Lösung vorbereitet, in Brombenzol $C_6H_5.Br$ über.

Eine vollständige Durchführung der Methode zeigt uns Gräbes[5] Darstellung der o-Brombenzoesäure auf diesem Wege. Er erwärmte 35 g Kupfersulfat, 100 g Bromnatrium, 30 g Kupferspäne, 33 g konz. Schwefelsäure

[1] *Ann.* 155. 253. — [2] *B.* 22. 1327. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 8. 316.
[4] *Z. P.* 4. 69. — [5] *Ann.* 276. 56.

und 300 ccm Wasser in einem Kolben. Nachdem dessen Inhalt entfärbt, also das Kupferbromür entstanden war, gab er 40 g Orthoamidobenzoesäure $C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{COOH\ (2)}$ zu und liefs erkalten. Darauf wurden einige Eisstücke in die Flüssigkeit gegeben (siehe im Kapitel „Diazotieren"), eine 22 g Natriumnitrit enthaltende Lösung zufliefsen und die Mischung mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatnr stehen gelassen. Die Ausbeute betrug 90 % rohe und 82 % reine o-Brombenzoesäure $C_6H_4<^{Br\ (1)}_{COOH\ (2)}$. Bei nicht sorgfältiger Kühlung der Mischung wurden nur 65 % Ausbeute erzielt.

Statt des Kupferbromürs kann, wie GATTERMANN[1] fand, auch fein verteiltes Kupfer bei der SANDMEYERschen Reaktion Verwendung finden. Hierüber siehe ebenfalls das Nähere im Kapitel „Chlorieren".

Bromphosphor.

Mit Hilfe von Brom und Phosphor kann man namentlich Hydroxylgruppen durch Brom ersetzen. So führt man auf diesem Wege die Alkohole in die zugehörigen gebromten Kohlenwasserstoffe über

$$5\,C_2H_5{-}OH + P + 5\,Br = 5\,C_2H_5Br + PO_4H_3 + H_2O.$$

Wir sehen den Phosphor hierbei in die nichtflüchtige Phosphorsäure übergehen, was, da die gebromten Kohlenwasserstoffe meist leicht destillierbar sind, von geringer Bedeutung ist, ja die Trennung erleichtert.

Durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Säuren kommt man zu den Säurebromiden, „die sich ihrerseits dann leicht im Kern weiter bromieren lassen". Wendet man 5 Mol. Brom an, so bilden sich aufser dem gewünschten Säurebromid Phosphoroxybromid, eine bei 45° schmelzende und 195° siedende Substanz sowie Bromwasserstoff

$$CH_3{-}COOH + P + Br_5 = CH_3{-}COBr + POBr_3 + HBr.$$

Wendet man nur 3 Mol. Brom an, so bildet sich aufser dem Säurebromid die nicht flüchtige phosphorige Säure

$$3\,CH_3{-}COOH + PBr_3 = 3\,C_6H_5{-}COBr + PO_3H_3.$$

Weiter dienen Phosphortribromid und Phosphorpentabromid, oder das dem letzteren ganz entsprechend wirkende Phosphorchlorobromid PCl_3Br_2 zum Ersatz des Sauerstoffs der Aldehyd- und der Ketongruppe durch 2 Bromatome,

$$CH_3{-}CHO + P + Br_5 = CH_3{-}CHBr_2 + POBr_3$$

und noch manche andere Verwendung von Bromphosphor finden wir im folgenden angeführt. Betrachten wir zuerst die getrennte Anwendung von:

Brom und Phosphor.

Die Überführung von Alkohol in Bromäthyl erfolgt mit Hilfe dieser Reagentien z. B. folgender Art: Man übergiefst 10 Teile roten Phosphor

[1] *B.* 23. 1218.

mit 60 g Alkohol von 95 %, und läfst allmählich 60 g Brom unter Schütteln und Kühlen zufliefsen. Nach einigen Stunden destilliert man sodann das gebildete Bromäthyl aus dem Wasserbade ab, wäscht es zur Entfernung von Alkohol und Brom mit schwach sodahaltigem Wasser trocknet und rektifiziert es. Wir werden aber für die Darstellung speziell des Bromäthyls eine noch bequemere Methode in Form der Einwirkung von Bromwasserstoff in statu nascendi auf den Alkohol kennen lernen.

Hell[1] wies zuerst auf die Leichtigkeit hin, mit welcher sich Säuren bei Gegenwart von Phosphor bromieren lassen. Volhard[2] zeigte dann, welche glänzenden Erfolge nach dieser fast wieder vergessenen Methode erzielt werden, wenn man sie unter den für sie geeigneten Bedingungen zur Anwendung bringt, welche von ihm ausgearbeitet worden sind.

Der grofse Vorteil des Verfahrens gegenüber den vorher bekannten Methoden der Bromierung von Säuren, welche fast alle nur im Einschlufsrohr ausführbar sind, ist, dafs es die Verarbeitung grofser Mengen in offenen Gefäfsen bei vorzüglicher Ausbeute gestattet.

In erster Linie bedingend für den raschen Verlauf dieser Art der Bromierung ist vollkommene Trockenheit der Materialien. Da der rote Phosphor meist Phosphorsäure enthält, wäscht man ihn mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion und trocknet ihn wieder. Das Brom schüttelt man mit Schwefelsäure durch.

Zur Darstellung von Brombernsteinsäurebromid werden z. B. Bernsteinsäure und Phosphor gut zusammengerieben, und während des Zutropfens des Broms mufs man durch Bewegen der Retorte für möglichste Mischung der Materialien sorgen. Es ist nötig, einen geringen Überschufs von Phosphor und mehr Brom, als die Theorie verlangt, zu nehmen. Der entweichende Bromwasserstoff reifst eben bei stürmischer Entwickelung von 5 bis zu 16 % des Broms mit. Die Darstellung des Bromids, die hierbei nach der Gleichung

$$3\,\begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\CH_2-COOH\end{matrix} + 2P + Br_{16} = 3\,\begin{matrix}CHBr-COBr\\|\\CH_2-COBr\end{matrix} + 2PO_3H + 7BrH$$

erfolgt, beschreibt er folgendermafsen:

Zweckmäfsig nimmt man die Reaktion in einer tubulierten Retorte vor, deren Hals durch ein angeschmolzenes Rohr von etwa 11 mm lichter Weite und 70 cm Länge verlängert ist. Das Rohr wird durch einen Kühler gesteckt, durch welchen man kaltes Wasser laufen läfst. Das aus dem Kühler ragende Ende des Rohres wird mit Absorptionsflaschen zur Bindung des Bromwasserstoffs verbunden. Das Verbindungsrohr reicht nur bis unter den Kork der ersten dieser Flaschen, die man nicht zu klein wählen darf. Man verwendet ihrer 2, die höchstens zu einem Drittel mit Wasser gefüllt werden und durch beinahe bis zum Boden reichende Röhren miteinander in Verbindung stehen, so dafs die Flüssigkeit aus der einen in die andere wechseln kann, und doch die Möglichkeit des Zurücksteigens in die Retorte ausgeschlossen ist. Brom-

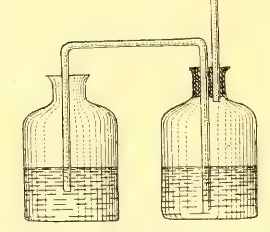


Fig. 109. Absorptionsflaschen für das Bromwasserstoffgas.

[1] *B.* 14. 891. — [2] *Ann.* 242. 144.

wasserstoff und Brom werden hier selbst bei rascher Entwickelung vollständig absorbiert.

Da Brom Gummischläuche rasch zerstört, sind diese möglichst zu vermeiden.

Jeder einfliefsende Tropfen Brom erzeugt anfangs Feuererscheinung, welcher stürmische Bromwasserstoffentwickelung folgt, weshalb man namentlich zu Beginn langsam arbeiten mufs. Ist keine momentane Reaktion mehr zu bemerken, so läfst man ein wenig abkühlen, bevor man den Rest zugiebt. Nunmehr erwärmt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Broms. Mehr als 200 g Bernsteinsäure kann man nicht gut auf einmal verarbeiten; die Dauer der Reaktion wird unter den erwähnten Bedingungen, von denen man womöglich nicht abweiche, 3 bis 5 Stunden betragen.

Geht man vom Bernsteinsäureanhydrid aus, so verläuft die Reaktion wesentlich ruhiger (siehe im nächsten Kapitel beim Phosphorpentachlorid).

Für je 100 g verarbeitete Bernsteinsäure bringt man einen halben Liter Wasser in einer Porzellanschale zum Sieden, entfernt die Lampe, und läfst das Bromid aus einem Tropftrichter einfliefsen. Man mufs wegen der heftigen Dämpfe von Bromwasserstoff unter einem gut ziehenden Abzuge arbeiten

$$C_2H_3Br\lt{CO.Br \atop CO.Br} + 2H_2O = C_2H_3Br\lt{COOH \atop COOH} + 2HBr.$$

Nach Zugabe allen Bromids wird filtriert und der Lösung schliefslich durch vieles Schütteln mit Äther die Brombernsteinsäure entzogen. Vielleicht läfst sie sich leichter ausschütteln, wenn man ihre Lösung vorher mit Kochsalz sättigt (siehe S. 133). Ausbeute 80—90 % der Theorie. Giefst man das Bromid in Alkohole, so erhält man natürlich sofort die entsprechenden Ester.

Solche gebromten Säurebromide werden öfters auch in absolutem Äther löslich sein, und in dieser Lösung sich leicht weiterverarbeiten lassen, so kommt man durch Auflösen von 5 kg α-Brompropionylbromid[1] in 20 Liter absolutem Äther und allmähliche Zugabe von 6,34 kg p-Phenetidin nach der Gleichung

$$2C_6H_4\lt{O.C_2H_5 \atop NH_2} + CH_3-CHBr-COBr = C_6H_4\lt{O.C_2H_5 \atop NH-CO-CHBr-CH_3} + C_6H_4\lt{O.C_2H_5 \atop NH_2.HBr}$$

zu einem Gemisch von bromwasserstoffsaurem Phenetidin und α-Brompropionyl-p-Phenetidin. Dieses Gemisch trennt man nach dem Abdestillieren des Äthers durch Extrahieren mit kaltem Wasser, welches nur das Salz löst.

In der soeben für die Bernsteinsäure beschriebenen Weise lassen sich auch die α-bromierten Bromide der Fettsäuren gewinnen. Die Ingredienzien werden entsprechend der Gleichung

$$3CH_3COOH + P + Br_8 = 3CH_2BrCOBr + PO_3H + 2HBr$$

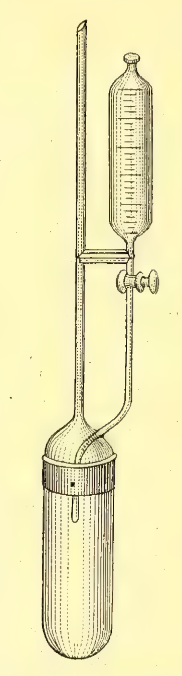
angewendet. Da die Fettsäure, wenn sie flüssig ist, den amorphen Phosphor bedeckt, ist hier die Reaktion bei weitem weniger heftig, als bei der Bern-

[1] *D. R.-P.* 85212.

steinsäure. Bei dieser Methode darf man aber trotzdem nie die nötige Vorsicht aufser acht lassen. Behufs Darstellung der bromierten Säure selbst läfst man das Bromid in kochendes Wasser eintropfen, von welchem etwas mehr als zur Zersetzung nötig angewandt wird. Die bromierte Säure wird hier am besten durch wiederholte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt. Ausbeute vorzüglich.

Die nach VOLHARD erhaltenen bromierten Säurebromide lassen sich, wie Verfasser[1] gefunden hat, durch Zugabe von Brom im Einschlufsrohr bei ca. 100° leicht in dibromierte Produkte überführen.

Die aufserordentliche Brauchbarkeit der VOLHARDschen Methode hat zu ihrer häufigen Verwendung Veranlassung gegeben. Handelt es sich um die Verarbeitung kleiner Quantitäten nach dieser Methode, so lohnt es nach AUWERS und BERNHARDI[2] nicht den bei der Reaktion entweichenden Bromwasserstoff zu kondensieren. Sie empfehlen dann die Benutzung des nebenstehenden Apparates. In ein starkwandiges Reagenzglas von etwa 3 cm Durchmesser und 10 cm Höhe ist ein Helm eingeschliffen, der in ein etwa 50 cm langes Kühlrohr endigt. In den Helm ist ferner ein kleiner Tropftrichter eingeschmolzen, dem man zweckmäfsig die Form einer graduierten Pipette giebt. Man vermeidet dadurch das lästige Abwägen des Broms, und kennt überdies jeden Augenblick die Menge des bereits zugesetzten Broms. AUWERS und BERNHARDI begnügten sich, die Säuren und den roten Phosphor zu trocknen, unterliefsen aber das lästige Durchschütteln des Broms mit Schwefelsäure, da auch ohne dieses die Ausbeuten sehr befriedigend waren.


Fig. 110. Apparat für Säurebromierungen in Gegenwart von Phosphor.

Sie verfahren so, dafs sie den amorphen Phosphor mit der flüssigen Säure übergiefsen, oder mit der festen Säure innig mengen, und darauf langsam Brom zutropfen lassen. Durch richtige Regulierung des Bromzuflusses, nötigenfalls durch Kühlung des Kolbens, wird die Reaktion so geleitet, dafs die Dämpfe im Kühlrohr gelb, nur ausnahmsweise für kurze Zeit rot erscheinen, um den Bromverlust möglichst zu beschränken. Sobald die berechnete Menge Brom hinzugefügt ist, oder die Bromwasserstoffentwickelung sich verlangsamt, wird das Reaktionsgemisch allmählich bis auf 90—100° erwärmt. Bei einbasischen Säuren ist die Reaktion, wenn 10—20 g Säure in Arbeit genommen werden, in einigen Stunden beendet. Die Überführung der Dikarbonsäuren in ihre Biderivate dauert aber meist 10—15 Stunden, bevor die Reaktion als abgelaufen angesehen werden kann. Wurde der Versuch als beendigt betrachtet, so ward das noch vorhandene Brom abdestilliert, und darauf das gelb bis dunkelrotbraune, ölige Reaktionsprodukt auf Säure oder auf Ester verarbeitet. Als theoretisches Ergebnis ihrer Versuche folgern sie als allgemeine Regel, dafs bei der Bro-

[1] *Ann.* 251. 346. — [2] *B.* 24. 2216.

mierung nach diesem Verfahren aliphatische Mono- und Dikarbonsäuren so viele Bromatome aufnehmen, als sie Karboxylgruppen besitzen, vorausgesetzt, dafs sich neben jeder Karboxylgruppe mindestens ein α-Wasserstoffatom befindet.

Auch WILLSTÄTTER,[1] der im beschriebenen Apparate $\alpha_1\,\alpha_2$-Dibrompimelinsäure $(CH_2)_3(CHBr)_2(COOH)_2$ herstellte, brauchte bis zur Gewinnung eines einheitlichen Reaktionsproduktes 20 Stunden Zeit bei Anwendung von 20 % Brom über die berechnete Menge.

Man kann die Methode auch in folgender eleganten Weise dahin variieren, dafs man statt des Säurebromids das Säurechlorid bromiert, indem man den Prozefs in 2 Phasen zerlegt, ohne ihn dadurch komplizierter zu machen. Handelt es sich hierbei um sehr wertvolle Substanzen, so wird man in der zweiten Phase zum Einschlufsrohr greifen, um jeden Überschufs an Brom vermeiden zu können.

So arbeitete BAEYER[2] folgender Art. 4 bis 5 g Brom wurden in einem Glaskügelchen genau abgewogen, und die hierauf berechnete Menge Hexahydrophtalsäure mit Phosphorpentachlorid in einem offenen Einschlufsrohr gemischt und bis zur Beendigung der Einwirkung erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Bromkügelchen ins Rohr gegeben und in diesem zertrümmert. Nachdem das sodann zugeschmolzene Rohr 3 Stunden auf 150° erhitzt war, wurde der aus dem krystallisierten gebromten Säurechlorid und Phosphoroxychlorid bestehende Inhalt in Wasser gegossen. Das sehr beständige Säurechlorid mufste sodann zu seiner Zersetzung längere Zeit mit wenig Wasser auf dem Wasserbade erhitzt werden. Es lieferte zwei isomere Dibromhexahydroterephtalsäuren.

ASHAN,[3] der in der gleichen Weise die Bromhexahydrobenzoesäure darstellte, fand, dafs deren Chlorid durch kaltes Wasser ebenfalls nicht zersetzt wird, während kochendes Wasser wiederum die Säure selbst zerstört. So erwärmte er denn das Chlorid zur Überführung in die Säure 2 Stunden mit dem zehnfachen Volumen Ameisensäure vom sp. Gew. 1,2 im Wasserbade, wobei Kohlenoxydgas und salzsaures Gas entwichen, und der Überschufs des Lösungsmittels verdunstete. Der Rückstand erstarrte jetzt beim Übergiefsen mit Wasser zu einem Krystallbrei der gesuchten Bromhexahydrobenzoesäure.

Hat man übrigens aus irgend welchem Grunde Brom im Einschlufsrohr direkt auf Säuren wirken zu lassen, so bewährt sich auch hier ein Phosphorzusatz aufs beste; so geben BUJARD und HELL[4] an, dafs die Einwirkung von Brom auf Azelainsäure in gleich molekularen Mengen im Einschlufsrohr selbst bei achtstündiger Dauer und Wasserbadtemperatur resultatlos bleibt. Aber nach Zugabe von auch nur $^1/_{10}$ % amorphem Phosphor war nach drei Stunden bei der gleichen Temperatur die Substituierung, also der Übergang in Bromazelainsäure, bereits ein vollständiger. Und so mag es viele Fälle geben, in welchen man bei der VOLHARDschen Bromierungsmethode mit weit weniger

---

[1] *B.* 28. 659.
[2] *Ann.* 245. 175 und *B.* 29. 328.
[3] *Ann.* 271. 266. — [4] *B.* 22. 68.

als der theoretischen Menge Phosphor auskommen kann, doch ist Genaueres hierüber noch nicht bekannt.

Phosphorpentabromid.

Während wir in Phosphorpentachlorid ein so brauchbares Mittel zur Gewinnung von Säurechloriden besitzen, ist das Pentabromid für die Herstellung von Säurebromiden kaum verwendbar und es scheint in seiner Verwendbarkeit sogar hinter dem Phosphortribromid durchaus zurückzustehen. Aber aus der VOLHARDschen Methode ersahen wir, daſs bei getrennter Anwendung von Brom und Phosphor sogleich gebromte Säurebromide erhalten werden können. Da nun die so leicht zugänglichen Säurechloride meist viel reaktionsfähiger als die Bromide sind, ist auch das Interesse an Säurebromiden kein sehr groſses, und ihre schwierigere Darstellung von nicht übermäſsigem Belang.

TORSLING[1] hat z. B. das Kaliumsalz der $\beta_1\beta_3$-Bromnaphtalinsulfosäure mit Phosphorpentabromid in der theoretisch erforderlichen Menge behandelt. Das Reaktionsprodukt, welches eine feste gelbe Masse bildete, wurde mit Wasser verrührt und darauf in Benzol gelöst. Die Sulfosäurebromide sind wie die Sulfosäurechloride dem Wasser gegenüber nämlich sehr beständig. Zur Benzollösung fügte er Ligroin, welches Verunreinigungen ausfällte. Nach dem Konzentrieren der filtrierten Lösung krystallisierte alsdann das Sulfosäurebromid

Br

SO_3Br

aus. Wahrscheinlich wäre die Ausbeute bei Verwendung von $1^1/_2$ Mol. Phosphorpentabromid besser gewesen, falls auch auf Sulfosäurebromide die Beobachtung von OTTO und RÖSSING,[2] die sie bei Sulfosäurechloriden gemacht haben, zutrifft, wonach bei der Darstellung dieser letzteren ein Zwischenkörper entsteht, der erst durch einen Überschuſs von Phosphorpentachlorid in das Sulfosäurechlorid übergeht, worüber wir das Nähere bei diesen im nächsten Kapitel finden.

WALDEN[3] fand (entgegen der lebhaften Reaktion des Phosphorpentachlorids) die Einwirkung des freien Phosphorpentabromids auf freie trockene Äpfelsäure sehr träge; soll die Einwirkung auch nur einigermaſsen bis zum Aufhören von Bromwasserstoffausscheidung geführt werden, so bedarf es andauernder gesteigerter Erwärmung. Infolge der Hydroxylgruppe in der Äpfelsäure

CH.OH—COOH
|
CH_2———COOH

hätte sich hier, indem auch das Hydroxyl durch Brom ersetzt werden müſste, Brombernsteinsäurebromid bilden sollen. Dieses war aber als solches auf diesem Wege nicht zu erhalten. Auch hätte das Bromid durch Eintragen in Alkohol den Ester der Brombernsteinsäure liefern müssen, was ebenfalls nicht eintrat. Zu diesem Ester aber kam er trotzdem mittels

[1] *B.* 22. 1402. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 47. 95. — [3] *B.* 28. 1290.

des Pentabromids, indem er es nur zum Ersatz der Hydroxylgruppe im Äpfelsäureester $\begin{array}{l} CH.OH-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \text{———} COO.C_2H_5 \end{array}$ verwendete, von dem er nun statt der freien Säure ausging.

Wieder einmal ein Beispiel, welchen Vorteil es gewähren kann, statt des Ausgangsmaterials ein nahestehendes Derivat zu verwenden, in welchem die so beweglichen Hydroxyle der Karboxylgruppen fest gelegt sind.

Je 32 g Äpfelsäurediäthylester wurden in 85 g Chloroform gelöst und mit 78 g Phosphorpentabromid portionsweise versetzt. Hatte die anfänglich starke Bromwasserstoffentwickelung nachgelassen, so wurde die rotgelbe Flüssigkeit noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei tritt allmählich Verfärbung in Hellgelb und Aufhören der Bromwasserstoffausscheidung ein, während die Temperatur auf den Siedepunkt des Chloroforms steigt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium (wohl besser mit Natriumsulfat, weil ein Ester vorliegt) getrocknet, und im Vakuum fraktioniert, wobei etwa 25 g Ester vom Siedepunkte 143° bei 30 mm Druck gewonnen wurden (siehe Seite 318).

Brompropionsäureester auf diesem Wege aus links-Milchsäureäthylester dargestellt, gab ihm sehr schlechte Ausbeute.

Zum Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom hat es auch sonst gedient, so stellte schon MAYER[1] Tribrombenzol durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Bibromphenol dar.[1]

CLAUS und POLLITZ[2] gelang die Überführung von Karbostyril

(Strukturformel: Chinolinring mit OH am α-Kohlenstoff neben N) in (Strukturformel: Chinolinring mit Br am α-Kohlenstoff neben N)

α-Bromchinolin, als sie einen Teil Karbostyril mit drei Teilen frisch bereitetem Pentabromid innig mengten und das Gemisch 3—4 Stunden unter beständigem Durchleiten eines Stromes trockener Kohlensäure auf 120—130° erhitzten. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sich sonst auch so schon immer entstehende, stärker gebromte Produkt in gröſserer Menge bilden. Das *α*-Bromchinolin wurde durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Da es vor den bromreicheren Produkten übergeht, unterbricht man deshalb diese Operation, ehe die im Kühlrohr auftretenden Öltröpfchen fest werden.

WÜRTZ[3] erhielt auf diesem Wege Äthylidenbromid $\begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$ aus Aldehyd $\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_3 \end{array}$.

DE LA ROYÈRE[4] erhielt durch Erhitzen von *β*-Dibromkampfer mit ihm im Einschluſsrohr auf 100° Tribromkampfer.

---

[1] *Ann.* 137. 227. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 41. 41. — [3] *Cr.* 47. 418.
[4] *Bl.* 38. 580.

Phosphortribromid.

Während Phosphorpentabromid auf Benzoesäure kaum einwirkt, sich also auch hier durchaus verschieden vom Phosphorpentachlorid verhält, kam CLAISEN[1] folgender Art mit dem Phosphortribromid zum Benzoylbromid.

Geschmolzene und dann fein gepulverte Benzoesäure (3 Mol.) wird mit Phosphortribromid (2 Mol.) übergossen und das Gemisch am Rückflufskühler erwärmt. Mit der Auflösung der Säure beginnt eine gelinde, leicht zu regulierende Reaktion, während deren Ströme von Bromwasserstoff entweichen. Destilliert man nach viertelstündigem Erwärmen im Vakuum und rektifiziert das Destillat unter gewöhnlichem Druck, so erhält man aus 500 g Ausgangsmaterial nach der Gleichung

$$3\,C_6H_5.COOH + PBr_3 = 3\,C_6H_5.COBr + PO_3H_3$$

gegen 400 g Bromid.

Zum Ersatz von alkoholischen Hydroxylgruppen in Säuren ist es auch recht brauchbar, wohl brauchbarer als das vorangehend schon besprochene Phosphorpentabromid und auch als die Bromwasserstoffsäure in solchen Fällen. So geschieht die Überführung der Pikolinmilchsäure in Pikolinbrompropionsäure am besten mit seiner Hilfe, wie es schon HARDY und CALMELS[2] bei der Pyridinmilchsäure fanden. Denn als KNUDSEN[3] die Pikolinmilchsäure

$$CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot C.OH{<}^{CH_3}_{COOH} \quad \text{in} \quad CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot CBr{<}^{CH_3}_{COOH}$$

Pikolinbrompropionsäure überzuführen suchte, und sie zu dem Zwecke in einem grofsen Überschusse von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure löste, und damit bei 100° und bei 150° im Einschlufsrohr digerierte, konnte er nicht die geringste Umsetzung erzielen. So wurden denn nunmehr 2 g Pikolinmilchsäure in einer Lösung von 20 g Phosphortribromid in 200 g Schwefelkohlenstoff verteilt und das Lösungsmittel aus einer Retorte abdestilliert. Der Rückstand ward im Ölbade ca. $1^1/_2$ Stunden auf 130—140° erhitzt und alsdann das überschüssige Tribromid durch sorgfältiges Waschen mit Äther entfernt. Ist die Operation richtig verlaufen, so löst sich jetzt die Masse unter kaum merklicher Erwärmung in Wasser zu einer tiefrot gefärbten Flüssigkeit. Die wässerige Lösung wird nun in einem Vakuumexsiccator bis zur Syrupskonsistenz eingedunstet. Durch wiederholtes Behandeln mit Aceton in der Kälte gelingt es, die entstandene Pikolinbrompropionsäure von der phosphorigen Säure sowie von harzigen Nebenprodukten zu trennen. Der immer noch syrupöse Rückstand wurde nach dem Verdunsten des Acetons im Vakuum sodann mit einer genügenden Menge Bromwasserstoff und Goldbromid zusammengebracht, worauf die Pikolinbrompropionsäure in Form ihres Goldbromdoppelsalzes $C_9H_{10}BrNO_2.AuBr_3$ aus Wasser krystallisierte.

---

[1] *B.* 14. 2474. — [2] *Cr.* 105. 68. — [3] *B.* 28. 1767.

WALDEN erhielt in seiner schon erwähnten Arbeit den links-Bromäpfelsäureester, als er zu 50 g Weinsäurediäthylester $\begin{array}{l} CH.OH.C_2H_5 \\ | \\ CH.OH.C_2H_5 \end{array}$, die mit 50 g Chloroform gemischt waren, vorsichtig 110 g Phosphortribromid, die mit 100 g Chloroform verdünnt waren, gab. Die Reaktion mufste durch Erwärmen auf dem Wasserbade gefördert werden. Alsdann wurde ein grofser Teil des Chloroforms abdestilliert, und die nach Zugabe von Wasser jetzt obenaufschwimmende Chloroformschicht mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert, wodurch der reine „links"-Bromäpfelsäureester $\begin{array}{l} CH.Br{-}COO.C_2H_5 \\ | \\ CH.OH{-}COO.C_2H_5 \end{array}$ erhalten wurde. Während bekanntlich Phosphorpentachlorid bei der Einwirkung auf freie Weinsäure Chlorfumarsäure liefert, gelingt es hier, infolge der niedrigen Versuchstemperatur und des schwächer wirkenden Reagenz, eine von den beiden Hydroxylgruppen erstens glatt durch Halogen zu ersetzen, ohne dafs dabei zweitens die Aktivität des betroffenen Kohlenstoffatoms[1] verloren geht, was vorher niemals hatte gelingen wollen.

ALEXANDER[1] hat das Phosphortribromid zu einer Art von Variation des VOLHARDschen Verfahrens in der Weise benutzt, dafs 10 g Phenylbernsteinsäure in einer mit Rückflufskühler verbundenen Retorte mit 11 g Phosphortribromür übergossen wurden, wobei keinerlei Reaktion eintrat. Als dann aber mittelst eines Tropftrichters langsam 16 g Brom hinzugefügt wurden, löste sich die Säure unter heftiger Bromwasserstoffentwickelung und Bildung des entsprechenden Bromids auf. Die weitere Verarbeitung auf Bromphenylbernsteinsäure erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

Auch WEGER[2] mischte vollkommen reine Sebacinsäure in Mengen von je 100 g mit 100 g Phosphortribromid und setzte dann 220 g trockenes Brom hinzu. Dabei entwickelte sich anfangs viel Bromwasserstoff und als nach Zusatz von etwa 100 g alle Sebacinsäure klar gelöst war, hörte die Gasentwickelung fast völlig auf. Nach 24stündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der wieder lebhaft gewordenen Gasentwickelung erhitzt, was noch 6—8 Stunden erforderte. Die Gesamtmenge des Rückstandes wog 178 g, was der theoretisch zu erwartenden Menge beim vollständigen Übergange in Dibromsebacinsäure entsprach. Ihre Reindarstellung gestaltete sich aber schwierig.

Er kam zu Tetrabromsebacinsäure durch mehrtägiges Erwärmen von Sebacinsäure mit etwas mehr als für die Bildung der Verbindung nötigen Mengen von Phosphortribromid und Brom. Das Rohprodukt wurde hier von ihm mit Natriumbikarbonatlösung aufgenommen, und fraktioniert gefällt, wobei die letzten Portionen die tetrabromierte Säure lieferten.

Vielleicht erweist sich die Gewinnung von Säurebromiden auf jenem Umwege bequemer, den schon LIEBIG und WÖHLER zur Gewinnung von Benzoyljodid benutzten, indem man so verfährt, dafs man die so leicht zugänglichen Säurechloride mit einem geeigneten Bromsalz umsetzt. Die in

---

[1] *B.* 28. 1293. — [2] *B.* 27. 1211.

sonstigen Fällen zu derartigen Umsetzungen bereits verwendeten Salze finden wir am Schlusse des Kapitels. Diese Art der Säurebromidgewinnung ist meines Wissens noch nicht auf ihre Verwendbarkeit geprüft.

Phosphorchlorobromid.

Statt des Phosphorpentabromids wird häufig das Phosphorchlorobromid PCl_3Br_2 verwendet. Ladendurg und Friedel zeigten wohl zuerst, dafs es sich organischen sauerstoffhaltigen Körpern gegenüber durchaus dem Fünffachbromphosphor ähnlich verhält. Man erhält es durch Einwirkung von Brom auf Phosphortrichlorid bei Zimmertemperatur. Nach Michaelis[1] schliefst man überschüssiges Phosphorchlorür mit Brom in eine Glasröhre so ein, dafs diese zur Hälfte davon erfüllt ist. Nach einigen Tagen ist die Reaktion beendet, und durch Umkehren der Röhre läuft das überschüssige Phosphorchlorür von den Krystallen des Chlorobromids ab. Diese von gelbroter Farbe zerfallen bereits bei 35^0.

Es kann z. B. nach Art des Tribromids und Pentabromids zum Ersatz des Sauerstoffes der Aldehydgruppe dienen, denn Paterno und Pisati[2] führten mit seiner Hilfe Aldehyd $\begin{array}{c}CHO\\|\\CH_3\end{array}$ in Äthylidenbromid $\begin{array}{c}CHBr_2\\|\\CH_3\end{array}$ über und Michael[3] erhielt mit ihm aus dem Butylaldehyd das Butylidenbromid.

Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure findet hauptsächlich auf folgende drei Arten für Bromierungszwecke Verwendung. Einmal durch ihre Einwirkung auf Diazokörper. Die Methode leidet daran, dafs der Verlauf durchaus kein glatter zu sein pflegt, und ist jetzt durch Verwendung des Kupferbromürs oder feinverteilten Kupfers (siehe im Kapitel „Chlorieren“) für diesen Zweck ganz in den Hintergrund gedrängt. Zweitens führt sie mit Alkoholen erhitzt oder in statu nascendi auf sie einwirkend, diese in gebromte Kohlenwasserstoffe über. Sind die Alkohole mehrwertig, so werden aber nicht alle Hydroxylgruppen gleichzeitig ersetzt. Drittens liefert sie durch Addition an ungesättigte Verbindungen gebromte Körper.

Das Verhalten diazotierter Verbindungen gegenüber Bromwasserstoffsäure zeigt folgende Mitteilung:

Man thut meist gut, wenn man auf diesem Wege zu bromierten Produkten kommen will, die Lösung des Diazosalzes statt mit starker Bromwasserstoffsäure allein, lieber mit starker Bromwasserstoffsäure und Bromwasser zu versetzen. Dadurch wird die Bildung eines Perbromids in der Flüssigkeit veranlafst, welches dann beim Kochen mit Alkohol in einen substituierten bromhaltigen Körper unter Wiederabspaltung des addierten Broms über-

---

[1] *B.* 5. 9. — [2] *Ann.* 221. 137. — [3] *B.* 14. 2105.

geht. Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

$$C_6H_5-N_2-NO_3 + HBr + Br_2 = C_6H_5N_2Br-Br_2 + HNO_3$$

$$C_6H_5N_2BrBr_2 + C_2H_5.OH = C_6H_5Br + N_2 + 2HBr + C_2H_4O \text{ (Aldehyd)}.$$

Die Ausbeuten des Verfahrens lassen nach RICHTER[1] oft, aber nicht immer, viel zu wünschen übrig.

Denn er kam nach dieser Methode auf dem Umwege über das Perbromid, ohne den die Ausbeuten unbefriedigender sind, quantitativ vom Tribromanilin $C_6H_2.Br_3.NH_2$ zum Tetrabrombenzol $C_6H_2Br_4$, als er ersteres mit Eisessig übergofs, salpetrige Säure einleitete, bis alles in Lösung gegangen war, und zu der so erhaltenen Lösung der Diazoverbindung konzentrierte Bromwasserstoffsäure und Bromwasser fügte. Sie erstarrte sofort zu Krystallen des Tribrombenzoldiazobromids $C_6H_2Br_5N_2Br$. Kochte er nunmehr nach fernerem Zusatz von Eisessig bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung, so krystallisierte beim Erkalten das Tetrabrombenzol aus.

Nach JACKSON und BANCROFT[2] ist dem Tetrabrombenzol, wenn es nach diesem Verfahren dargestellt wird, manchmal Pentabrombenzol beigemischt.

Zur Überführung von Alkoholen in gebromte Kohlenwasserstoffe leitet man die Bromwasserstoffsäure gasförmig in sie ein. Soll sie ganz trocken sein, so leitet man sie über Phosphorpentoxyd. Das Gemisch erhitzt man sodann, wenn es nötig sein sollte, im Einschlufsrohr etwa auf 100°. Wir wollen aber nicht vergessen, dafs es oft bequemer sein wird, an Stelle von ihr Brom nebst Phosphor auf den Alkohol zur Einwirkung zu bringen.

VELEY[3] sättigte z. B. trockenes Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ mit trockenem Bromwasserstoff, wusch hierauf mit Kalilauge, an deren Stelle man aber sicher besser ein Alkalikarbonatlösung nimmt, und destillierte unter vermindertem Druck. Er kam so zum Monobromhydrin $C_3H_5Br.(OH)_2$.

So wenig bequem diese Art des Arbeitens mit Bromwasserstoff ist, so gestaltet sich dagegen seine Anwendung in statu nascendi zu einer fast mühelosen, und die beste Darstellung des Bromäthyls ist wohl immer die von DE VRIJ[4] angegebene. Man übergiefst hierzu nämlich einfach 4 Teile gepulvertes Bromkalium mit 5 Teilen einer Mischung von 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil 96prozentigem Alkohol, welches Gemisch also die Bromwasserstoffsäure in Freiheit setzt, worauf man nach einigen Stunden destilliert und fraktioniert.

Doch darf die Bromwasserstoffsäure keine Gelegenheit zur Addition haben, sonst kann dieses die Ausbeute sehr verringern.

Nach GROSHEINTZ[5] soll man Allylbromid, das ist Monobrompropylen, so darstellen, dafs man Bromkalium mit 50prozentiger Schwefelsäure übergiefst und zu dieser erwärmten Lösung Allylalkohol tropfen läfst

$$CH_2{=}CH-CH_2.OH + HBr = CH_2{=}CH-CH_2Br + H_2O.$$

Nach MERLING[6] erhält man aber, weil sich auch bromreichere Öle bilden, was bei der Doppelbindung im Alkohol infolge von Addition von Brom-

[1] *B.* 8. 1428. — [2] *B.* 23. R. 459. — [3] *Ch. N.* 47. 39. — [4] *J. B.* 1857. 441.
[5] *B. Par.* 30. 98. — [6] *Ann.* 278. 11.

wasserstoff nicht auffallen kann, auf diesem Wege nur 105 g Allylbromid aus 100 g Allylalkohol. (Was sich bei dieser Addition bildet siehe am Schlusse dieser Mitteilungen über die Bromwasserstoffaddition.) Leitet man dagegen in Allylalkohol unter Abkühlung Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung, so entspricht die erreichbare Gewichtszunahme zufällig einem Molekül, so daſs man sie nicht einmal durch Wägung zu konstatieren braucht. Schon während des Einleitens scheidet sich Allylbromid ab, und mehrstündiges Kochen am Rückfluſskühler vollendet die Reaktion. Das durch Waschen mit Natronlauge und schlieſslich Wasser gereinigte Allylbromid siedet nach dem Trocknen mit Calciumchlorid sofort konstant bei 70—71°, und die Ausbeute beträgt über 93% der Theorie, indem er aus 840 g Allylalkohol 1620 g Allylbromid erhielt.

Zur Addition an ungesättigte Verbindungen verwendet man die Bromwasserstoffsäure entweder in wässeriger oder eisessigsaurer Lösung. Das Allgemeine über Additionen an ungesättigte Verbindungen ist uns von Seite 297 bekannt.

Fittig und Binder[1] übergossen z. B. Zimtsäure $C_6H_5—CH=CH—COOH$ mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, schüttelten gut um und filtrierten nach 2 Tagen, worauf sich die Ausbeute an Bromhydrozimtsäure $C_6H_5.CHBr.CH_2.COOH$ als quantitativ erwies.

Eisessig löst bei gewöhnlicher Temperatur 68% Bromwasserstoff, und mit dieser Lösung erhitzten Anschütz und Kinnkutt[2] die Zimtsäure kurze Zeit im Einschluſsrohr, um ebenfalls zur Bromhydrozimtsäure zu kommen.

Aber die Temperatur kann auf die Art der Anlagerung von Einfluſs sein. So fanden Kraut und Merling,[3] daſs durch Anlagerung von Bromwasserstoff (als rauchende HBr zur Reaktion benutzt) bei 100° aus der Atropasäure β-Bromhydratropasäure entsteht, während, wenn man nach Fittig[4] die Addition bei 0° sich vollziehen läſst, α-Bromhydratropasäure erhalten wird.

Ebenso giebt trockenes Bromwasserstoffgas mit trockenem Allylbromid $CH_2=CH—CH_2Br$ hauptsächlich Trimethylenbromid $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$, während die Gegenwart eines Lösungsmittels oder feuchte Säure die Entstehung von Propylenbromid $CH_3—CHBr—CH_2Br$ begünstigen. Letzteres bestreitet Bogomolez.[5]

Kalium-(Natrium)-Hypobromit.

Wir erfuhren im vorausgehenden, daſs durch Ansäuern von Kalium- oder Natriumhypobromitlösungen Brom in statu nascendi zur Einwirkung gebracht wird, und z. B. Slosson auf diesem Wege Acetanilid quantitativ in Acetparabromanilid übergeführt hat. Wendet man jedoch schwache Säuren an, die aus der Lösung nicht Brom, sondern die unterbromige Säure frei machen, so wird man andere Resultate erzielen. Als solche Säuren empfehlen sich Kohlensäure und namentlich Borsäure, wie wir auch beim Chlorieren mit unterchlorigsaurem Kalk sehen werden.

Leitete Slosson[6] durch die klare Lösung, welche er erhielt, wenn er 14—18 g Kali in 140—180 g Wasser löste, 16 g Brom zufügte und hierzu

---

[1] *Ann.* 195. 132. — [2] *B.* 11. 1221. — [3] *Ann.* 264. 320.
[4] *Ann.* 195. 147. — [5] *B.* 23. *R.* 459. — [6] *B.* 28. 3266.

eine gesättigte Lösung von Acetanilid $CH_3—CO—NH.C_6H_5$ setzte, einen Kohlensäurestrom, so fielen alsbald Krystalle von Bromaminobenzol $CH_3—CO—NBr.C_6H_5$ aus. Aber in viel reinerer Form und in einer Ausbeute von 90% der Theorie wurden sie erhalten, als er zu einer Lösung, die einen grofsen Überschufs an Hypobromit enthielt, eine gesättigte Lösung von Borsäure in Wasser setzte. Schon in wenigen Stunden geht dieser Körper in Gegenwart von Feuchtigkeit in Acetparabromanilid über, welche Umlagerung man wohl im Sinne folgender Gleichungen

$$CH_3—CO—NBr.C_6H_5 + H_2O = CH_3—CO—NH.C_6H_5 + HOBr$$
$$CH_3—CO—NH.C_6H_5 + HOBr = CH_3—CO—NH.C_6H_4Br + H_2O$$

sich verlaufend denken mufs.

Die Wirkung der Hypobromitlösungen ohne Säurezusatz ist im allgemeinen schwer vorauszusehen, so liefsen Ciamician und Silber[1] eine 5prozentige Lösung von unterbromigsaurem Kalium auf Pyrrol wirken und erhielten dadurch hauptsächlich Bibrommaleinimid. Für gewöhnlich gehen aber auf diesem Wege Substanzen aller Art in Bromoform $CHBr_3$ über, ja wenn man sehr verdünnte Lösungen anwendet, liefern sie sogar Tetrabromkohlenstoff CBr_4. Von Wallach[2] rührt die letztere Beobachtung her, und er erklärt die Bildung des Tetrabromkohlenstoffs so, dafs in der stark verdünnten Lösung die Zersetzung verlangsamt und so dem Brom Gelegenheit geboten ist, auf nascentes Bromoform, welches sich in konzentrierteren Lösungen sogleich als solches ausscheidet, einzuwirken, bevor es sich als feste Masse dieser Reaktion entziehen kann.

Damit hat Wallach auf einen Punkt hingewiesen, der für alles Halogenisieren, wenn die Einführung von viel Halogen beabsichtigt ist, von Interesse sein mufs. Handelt es sich um Herstellung hochhalogenisierter Produkte in Gegenwart von Lösungsmitteln, so wähle man also Beschaffenheit und Menge des Lösungsmittels so, dafs die anfänglich entstehenden niedrigeren Halogenisierungsstufen nicht zur Ausscheidung in festem Zustande gelangen. Andererseits mufs es wohl im Anschlufs hieran möglich sein, Menge und Beschaffenheit eines Lösungsmittels so zu wählen, dafs gerade die beabsichtigte Halogenisierungsstufe aus ihm unlöslich ausfällt, und so leicht gewonnen werden kann.

Collie[3] konstatierte die Entstehung von Tetrabromkohlenstoff unter diesen Bedingungen aus Alkohol, Aceton, Glycerin, Zucker, Citronensäure, allen Alkaloiden, die er geprüft hat, u. s. f. Er giebt an, dafs die Ausbeute meist gering ist. Relativ grofse Mengen vermochte er nur aus Karbolsäure und Orcin zu erhalten. Wie sehr jedoch auch hier die Versuchsbedingungen mafsgebend sind, ergiebt sich aus dem folgenden Patent, das den Tetrabromkohlenstoff, durch Anwendung sehr verdünnter Lösungen, also auf dem von Collie vergeblich versuchten Wege, zu einem leicht zugänglichen Körper gemacht hat.

Man löst z. B. 0,8 kg Aceton[4] in 1000 Liter Wasser. Der Lösung werden 100 bis 150 Liter Natronlauge vom spez. Gew. 1,33 und dann nach

[1] *B.* 17. 1745. — [2] *Ann.* 275. 149 — [3] *J. Ch.* 1894. 1. 263.
[4] *D. R.-P.* 76362.

und nach 15—18 kg Brom zugesetzt. Dabei darf das Brom nie vorherrschend sein. Nach einigem Stehen der Flüssigkeit setzt sich der entstandene Tetrabromkohlenstoff zu Boden. Arbeitet man in nicht so starker Verdünnung, so erhält man auf gleichem Wege Bromoform z. B. aus Lävulinsäure, Acetessigsäure, Mesityloxyd u. s. w.

Einführung von Brom an die Stelle von Chlor und Jod.

Das Brom ist im stande, aus manchen Verbindungen direkt Jod auszutreiben und an seine Stelle zu treten. Aufserdem kann für diesen Zweck das Kupferbromid Verwendung finden, und mit Borbromid können geradezu glänzende Resultate erzielt werden. Die weiter versuchten Bromverbindungen sind bisher ohne Wichtigkeit geblieben.

Meyer und Müller[1] finden die Methode sehr zweckmäfsig zur Gewinnung von Isopropylbromid. Brom wirkt nämlich auf das aus Glycerin so leicht gewinnbare sekundäre Propyljodid mit äufserster Heftigkeit unter massenhafter Jodabscheidung ein. Man erhält die beste Ausbeute, wenn man das $1^1/_2$ fache der theoretischen Menge an Brom anwendet.

Henry erhielt nach der Gleichung

$$CH_2J_2 + Br_4 = CH_2Br_2 + 2\,Br\,J$$

Bibrommethan, indem er das gebildete BrJ mit Kalilauge fortnahm.

Nach Biltz[2] kommt man vom Dijodäthylen, das jetzt leicht nach ihm zu erhalten ist (siehe im Kapitel „Jodieren"), wenn man es mit Brom übergiefst, wobei sich die Mischung stark erwärmt, sogleich zum Tetrabromäthan, welches durch Destillation im luftverdünnten Raume rein erhalten wird.

Zur Überführung organischer Jodide in Bromide ist auch das Kupferbromid wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol sehr verwendbar. Mischt man seine Lösung mit Jodallyl z. B., so entsteht nach der Gleichung

$$2\,CuBr_2 + 2\,C_3H_5J = 2\,C_3H_5Br + Cu_2J_2 + Br_2$$

ein Niederschlag des unlöslichen Kupferjodürs und Bromallyl.

Das, wie die Gleichung zeigt, frei werdende Brom kann allerdings bei solchen Umsetzungen störend wirken. Nach Berthelot[3] würde vielleicht ein Zusatz von fein verteiltem Kupfer diesen Übelstand beheben.

Mit Bromkalium und Bromsilber lassen sich auch derartige Umsetzungen erzwingen, meist sind sie aber nicht glatt, und die Ausbeuten sehr schlecht.

Auch Aluminiumbromid kann in diesem Sinne Verwendung finden. Denn nach Gustavson[4] gehen die Chlorkohlenstoffe CCl_4,C_2Cl_4 und C_2Cl_6 durch dasselbe in die entsprechenden Bromide über.

Besson[5] gelang die Darstellung des bis dahin unbekannten, dem Phosgen entsprechenden Dibromkohlenoxyds auf dem Wege, dafs er **Borbromid** mit

---

[1] *B.* 15. 1904. — [2] *B.* 30. 1208. — [3] *Ann.* 100. 124. — [4] *B.* 14. 1709.
[5] *Cr.* 120. 190.

der Hälfte seines Gewichtes Phosgen 10 Stunden im Einschlufsrohr auf 150° erhitzte. Durch Fraktionieren des Röhreninhalts trennte er hernach zunächst das bei der Reaktion entstehende Borchlorid möglichst vom Rückstande. Was bei 30—40° und 60—70° übergegangen war, wurde in mit Eis versetzte Natriumhyposulfitlösung gegossen, die den Rest des Borchlorids und freies Brom entfernte. Was nunmehr bei 35—37° siedete, erwies sich als $COClBr$ Chlorbromkohlenoxyd, während $COBr_2$ das Dibromkohlenoxyd eine schwach gelbe, bei 63—66° siedende Flüssigkeit ist, die in ihren Eigenschaften sehr dem Phosgen ähnelt.

Wenn im Chlorbromkohlenoxyd die Halogene nacheinander reagieren, worüber wir näheres bei der Darstellung der „gemischt halogenisierten Verbindungen" hinsichtlich anderer gemischt halogenisierter Körper hören werden, so könnte ihm eine grofse Zukunft bevorstehen, denn die Anzahl der alsdann mit seiner Hilfe darstellbaren gemischten Ketone müfste ja eine unerschöpfliche sein.

Das abweichende Verhalten von Chlor und Brom bei Substitutionen.

Über das verschiedene Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution in der aliphatischen Reihe hat Victor Meyer zahlreiche Versuche anstellen lassen. Herzfelder,[1] der an diesen beteiligt war, hat schliefslich aus der Gesamtheit der Arbeiten folgendes Gesetz ableiten können.

Während alle Monochloride und Monobromide bei weiterer Einführung eines Chloratoms oder Bromatoms Körper liefern, welche an demselben Kohlenstoff nur ein Halogenatom enthalten, und während alle Bromide, mögen sie nun wenig oder viel Bromatome enthalten, bei weiterem Bromieren immer Polybromide liefern, welche an einem Kohlenstoff nur ein Bromatom enthalten, verhält sich das Chlor nur bis zum Eintritte des zweiten Chloratoms ebenso. Vom Eintritte des dritten Chloratoms an verhalten sich Chlor und Brom gänzlich verschieden: von nun ab treten die neu eingeführten Chloratome in vielen der hierauf untersuchten Fälle gerade mit Vorliebe an Kohlenstoffatome, an welchen sich bereits Chlor befindet.

Wird in ein Monohalogenid ein zweites Halogenatom eingeführt, so tritt dasselbe immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits halogenierten benachbart ist. Bei weiterer Substitution gilt dies nur noch für das Brom, von welchem, soweit bisher erforscht, bei glatter Substitution niemals mehr als ein Atom an 1 Kohlenstoffatom gebracht werden kann. Bei der Einführung eines dritten Chloratoms tritt dies dagegen häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom.

Bromide, welche an jedem Kohlenstoffatom bereits ein Brom gebunden halten, lassen sich glatt nicht weiter bromieren, Chloride nehmen noch weiteres Chlor auf. Ein normaler Kohlenwasserstoff nimmt bei der glatten Bromierung gerade so viel Brom auf, als er Kohlenstoffatome enthält: Methan 1, Äthan 2, Propan 3 Bromatome; ferner, soweit die vorliegenden Versuche zu schliefsen erlauben, Butan 4, Hexan 6, Heptan 7, Oktan 8 Bromatome.

---

[1] *B.* 26. 2432 und 27. 489.

Das Verhalten der Chloride ist von dem der Bromide so vollständig verschieden, dass das symmetrische Trichlorpropan, $CH_2Cl—CHCl—CH_2Cl$, auch nicht aus einem einzigen der 4 bereits bekannten Dichlorpropane zu erhalten war. Vom Propylenchlorid ausgehend, bekam er ein Trichlorid, das noch eine Methylgruppe enthält; diese Methylgruppe ist durch Chlor so schwer anzugreifen, dafs es nicht möglich war, nur in diese Gruppe ein Chloratom einzuführen, sondern es wurde stets gleich ein Pentachlorpropan erhalten, welches vielleicht immer noch die Methylgruppe unangegriffen enthält, wofür sein niedriger Siedepunkt spricht.

Wir finden im vorangehenden nähere Angaben über:

Chlorieren.

Darstellung des Chlors.
Anwendungsweisen des Chlors.
Abwägen des Chlors.
Entfernen von überschüssigem Chlor und Chlorwasserstoff.
Einwirkung von Chlorgas.
Chlor in Lösungsmitteln.
Addition von Chlor an ungesättigte Verbindungen.
Chlorieren in Gegenwart von Chlorüberträgern.
Weitere Chlorierungsmittel.
Einführung von Chlor an Stelle von Brom und Jod.

Man führt Chlor in organische Verbindungen durch direkte Einwirkung von Chlorgas ein. Auch hat man Chlorüberträger.

Als Chlorüberträger haben etwa folgende Verwendung gefunden:

Antimonchlorid.
Eisen, Eisenchlorid.
Jod.
Molybdänpentachlorid.
Phosphorpentachlorid.
Schwefel.
Zinkchlorid, Zinn.

Aufserdem hat man folgende Reagentien zum Chlorieren benutzt:

Acetylchlorid, Antimonpentachlorid.
Calciumhypochlorit, Chlorige Säure, Chlorjod, Chromoxychlorid, Cyanurchlorid.
Kupferchlorür.
Phosgen, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid.
Salzsäure, Schwefelchlorür, Schwefeltetrachlorid, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid.
Thionylchlorid.

Schliefslich läfst sich auch Chlor in manchen Fällen gegen Brom und Jod anderer Verbindungen austauschen.

Bei weitem am meisten finden das Chlorgas und das Phosphorpentachlorid zum Chlorieren Verwendung.

Darstellung des Chlorgases.

Chlorgas wird entwickelt durch Übergiefsen eines Gemisches aus 5 Teilen Kochsalz und 5 Teilen Braunstein mit einer kalten Mischung von 6 Teilen Wasser mit 12 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges gelindes Erwärmen. Das Verfahren, welches Verfasser stets benutzt, liefert einen gleichmäfsigen, fast trocknen Chlorstrom.

Neuerdings empfiehlt Klason,[1] das Gas aus Braunstein und Salzsäure in einem von ihm beschriebenen thönernen Apparate zu entwickeln. Auf die Benutzung des Chlorkalks als Chlorquelle für Laboratorien hat wohl zuerst ernstlich Kämmerer hingewiesen.[2] Als dann Winkler[3] im Jahre 1887 mitteilte, dafs sich der Prozefs der Zersetzung des Chlorkalks durch Salzsäure, wenn man den Chlorkalk mit Gips formt, im Kippschen Apparate ausführen lasse, fand die Methode viele Anhänger. Nach Klason[1] hat man das Formen gar nicht nötig, sondern kann ihn als Pulver verwenden. Trotzdem ist die Bereitungsweise so ziemlich wieder verlassen, weil ihr, wenn man sie längere Zeit benutzt, mancherlei Übelstände anhaften.

Seitdem die Badische Anilin- und Sodafabrik[4] flüssiges Chlor in den Handel bringt, das seiner Reinheit halber sehr zu empfehlen ist (siehe weiterhin), sind gröfsere Laboratorien zu seinem Gebrauche übergegangen und damit sicher bei der bequemsten Methode angelangt. Dieses flüssige Chlor läfst sich bei Kühlung mit fester Kohlensäure und Äther nach Herzfelder[5] ganz gut in Glasröhren einschmelzen, wobei man gleichzeitig etwas Eisendraht als Überträger zusetzen kann.

Entwickelt man Chlorgas, wie es viel geschieht, durch Erhitzen von Kaliumchlorat mit Salzsäure, so darf man nicht übersehen, dafs dem Gase stets Chlordioxyd beigemischt ist. Dieses verdankt nach Schacherl[6] seine Entstehung der neben der Hauptreaktion

$$KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H_2O + 6\,Cl$$

herlaufenden Nebenreaktion

$$KClO_3 + 2\,HCl = ClO_2 + KCl + Cl + H_2O.$$

---

[1] *B.* 23. 330. — [2] *B.* 9. 1548. — [3] *B.* 20. 184.
[4] *D. R.-P.* 50329 und *Ann.* 259. 100. — [5] *B.* 26. 1258. — [6] *Ann.* 182. 196.

Die Menge des Chlordioxyds schwankt je nach der Temperatur, bei welcher man arbeitet. Sie kann höchstens bis auf 5 % heruntergedrückt[1] werden. Nach des Verfassers Erfahrungen ist es z. B. unmöglich, mit so entwickeltem Chlorgas Chlorstickstoff herzustellen.

Weiter hat sich bekanntlich herausgestellt, dafs auf elektrolytischem Wege dargestelltes Chlor nicht zweckmäfsig zur Herstellung von Chlorkalk ist. Denn es beeinflufst den Kalk in anderer Weise, als das auf chemischem Wege dargestellte Gas. Dieses soll nach SINDING[2] davon herrühren, dafs das elektrolytisch entwickelte Chlor oder sicher ein Teil von ihm sehr viel aktiver ist, als das nach älteren Verfahren gewonnene. Deshalb soll es im stande sein, den im Kalk enthaltenen Sauerstoff aus dieser Verbindung auszutreiben, so dafs man an Stelle des Hypochlorits im Chlorkalk Chlorid erhält, was nach ihm durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO + 2HCl + O = CaCl_2 + H_2O + O,$$

während doch der Prozefs in folgender Weise etwa vor sich gehen sollte:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaCl_2O + H_2O.$$

Vielleicht lassen sich daher mit elektrolytisch entwickeltem Chlor auch Wirkungen auf organische Körper erzielen, die mit gewöhnlichem Chlor nicht zu erreichen sind, bezw. stört es den Verlauf mancher mit letzterem durchführbaren Reaktion. Nach SINDING mufs man elektrolytisches Chlorgas auf 700—800° erhitzen, bis es sich nach dem Abkühlen wie sonstiges Chlorgas verhält, die eine Modifikation (?) ist also nur sehr schwer in die andere überzuführen. Darauf mag sich auch eine Bemerkung in folgenden Angaben beziehen.

Von besonderem Interesse über Chlorieren im Fabrikbetriebe sind nämlich sicherlich die Mitteilungen BRUNCKS[3] in seiner in grofsen Zügen gegebenen Darstellung der gegenwärtigen synthetischen Gewinnung des Indigo, über die wir im Kapitel „Oxydation" nähere Angaben finden werden, in der Badischen Anilin- und Sodafabrik, die während des Druckes dieses Buches erschienen: „Da sowohl die Darstellung der erforderlichen Mengen Chloressigsäure, als auch die Oxydation des Phtalimids zu Anthranilsäure grofse Mengen Chlor erforderten, so mufste hierfür eine billige Quelle geschaffen werden. Sind doch schon jetzt (1901) gegen 2 Millionen Kilogramm Eisessig jährlich zu chlorieren. Weder das WELDONsche[4] noch das DEACONsche[5] Verfahren konnten hier genügen, das erstere, weil danach das Chlor zu theuer blieb, das letztere, weil es ein zu verdünntes Chlor lieferte." Die Fabrik erwarb deshalb das beste zur Zeit bekannte Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chlor aus Chloralkalien. „Nur im Punkte der Reinheit genügte das nach diesem Verfahren gewonnene Chlor noch nicht unseren hohen Ansprüchen. Da kam uns zu Gute, dafs wir in unserem Chlorverflüssigungsverfahren ein Mittel hatten, das Chlor in reinster Form darzustellen."

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chemie* 7. 17.
[2] *D. R.-P.* 99767.
[3] *B.* 33. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses, S. LXXXII.
[4] also Braunsteinregenerierungsverfahren.
[5] also Oxydation der Salzsäure mit Luft in Gegenwart von Kontaktsubstanzen.

Anwendungsweisen des Chlors.

Man läfst Chlorgas für sich oder mit anderen Gasen verdünnt auf die Substanzen wirken. Das zu chlorierende Material kommt unverdünnt, verdünnt, oder in Lösungsmitteln aufgeschwemmt oder gelöst zur Verwendung. Weiter läfst man das Chlorgas in statu nascendi wirken, und schliefslich läfst man es von ungesättigten Verbindungen addieren.

Auch hier werden sich wie beim Bromieren Fälle anreihen, die zeigen, dafs man manche Chlorderivate besser auf Umwegen als durch direkte Einwirkung von Chlor auf das eigentliche Ausgangsmaterial darstellt.

Des weiteren gilt auch vieles allgemeine über das Chlorieren, von dem wir bereits beim Bromieren über das Arbeiten mit diesem Halogen hörten.

Abwägen des Chlors. Entfernen von überschüssig zugesetztem Chlor.

Im allgemeinen pflegt man, im Gegensatz zum Arbeiten mit Brom, nicht gerade mit bestimmten Mengen Chlor zu arbeiten. Weil deren Bestimmung nicht bequem ist, wird sie häufig vernachlässigt. Das ist gewifs mit ein Grund, aus dem die Erfolge des Chlorierens mit Chlorgas so oft hinter denen des Bromierens mit Brom zurückstehen. Hat man aber eine genau berechnete Quantität von Chlor einzuführen, so entwickelt man sie aus abgewogenen Mengen von Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat und Salzsäure, und leitet schliefslich Kohlensäure durch den Apparat, um auch die letzten Reste Chlor zur Wirkung zu bringen. Dagegen sind die käuflichen mit flüssigem Chlor gefüllten Gefäfse zu schwer, als dafs man die kleinen Mengen Chlor, um die es sich in den Laboratorien fast immer handelt, durch ihre Gewichtsabnahme konstatieren könnte, während technisch auf diesem Wege die Menge des zur Verwendung gelangenden Chlors durch Abwägen ebensogut wie die des Broms bestimmt werden kann.

Kleine Mengen Chlor, die quantitativ zur Wirkung gelangen sollen, bringt man mit völliger Sicherheit im Einschlufsrohr zur Wirkung, wie wir Seite 80 bereits ausführlich mitgeteilt haben.

Im allgemeinen wird jedoch der umgekehrte Weg beim Wägen des Chlors eingeschlagen, indem man nicht das Chlor sondern das Gefäfs samt seinem Inhalt wägt, in welches das Chlor eingeleitet wird, und nun aus dessen Gewichtszunahme die Menge des in das zu chlorierende Material geleiteten Chlors zu erfahren sucht. Sehr zuverlässig wird die Methode ja im allgemeinen nicht sein, da während des Chloreinleitens das bei der Substitution sich bildende Chlorwasserstoffgas teils gelöst bleiben, teils entweichen wird, was die Wägung zu einer sehr ungenauen machen mufs.

Allerdings ist die Erzielung grofser Genauigkeit auch hier nicht völlig ausgeschlossen, und folgendes Patent, welches zugleich zeigt, wie der Erfolg des Chlorierens unter Umständen geradezu vom quantitativen Arbeiten abhängt, lehrt uns ein hierzu brauchbares Verfahren.

Beim Einführen von Chlor in den Kern des m-Kresols $C_6H_4<^{CH_3\,(1)}_{OH\,(3)}$ wurden immer nur mehrfach substituierte Produkte[1] erhalten, was um so auffallender sein mufste, als sich aus der Ortho- und Paraverbindung leicht Monosubstitutionsprodukte[2] gewinnen lassen. Es gelingt jedoch, die Bildung von Dichlormetakresol zu verhüten und zu Monochlormetakresol zu kommen, wenn man genau bestimmbare Mengen Chlor in hinreichend verdünnter Lösung und bei niedriger Temperatur zur Einwirkung gelangen läfst, was man folgendermafsen erreicht.

10,8 kg reines Metakresol[3] werden mit der fünffachen Menge Eisessig verdünnt, worauf man in die durch Eis sorgfältig gekühlte Lösung genau die zur Bildung von Monochlormetakresol nötige Menge Chlor einleitet. Die Chlorierung erfolgt natürlich nach der Gleichung

$$C_6H_4.OH.CH_3 + Cl_2 = C_6H_3.OH.CH_3.Cl + HCl,$$

und so mufs man so viel Eisessig verwenden, dafs bei der Reaktionstemperatur sämtliche Salzsäure gelöst bleibt, sonst läfst sich der Endpunkt der Chlorierung durch Wägung nicht scharf bestimmen, und Bildung von Dichlorkresol ist unvermeidlich. Nach beendeter Chlorierung giefst man die Eisessiglösung in viel Wasser, schüttelt mit Äther aus, und erhält nach dem Abtreiben des letzteren das rohe Reaktionsprodukt in Form eines hellen Öles. Bei dessen Destillation geht die Hauptmenge bei 235° über und erstarrt in der Vorlage zu Krystallen, die absolut chemisch rein und frei von Isomeren sind.

In gleicher Weise kann man natürlich verfahren, wenn die betreffende Verbindung mehrere Chloratome aufzunehmen vermag, ohne dafs damit die Grenze ihrer Aufnahmefähigkeit für Chlor erreicht wäre. Man unterbricht dann auch hier den Prozefs, nachdem die berechneten Mengen eingeleitet sind.

Führen wir hier auch einmal einen Fall an, bei dem der nach der Art des soeben beschriebenen Patentes jetzt erreichbare Erfolg kurze Zeit vor dem Erscheinen desselben ausblieb, weil kein geeignetes Lösungsmittel zur Verwendung kam.

Die Darstellung des ω_2-Tetrachlor-o-xylols $C_6H_4<^{CHCl_2\,(1)}_{CHCl_2\,(2)}$ soll schwierig sein, wenn es sich um Herstellung gröfserer Mengen[4] handelt. Das Chlor darf nach den bisherigen Versuchen nur sehr langsam durch das heifse Xylol geleitet werden, weil sonst erhebliche Mengen des chlorierten oder auch nicht chlorierten Kohlenwasserstoffs von der Salzsäure mitgeführt werden, so dafs alsdann die Gewichtszunahme den Mafsstab für den Verlauf der Chlorierung nicht mehr abgeben kann. Die Ausbeute ist deshalb nie über 50% zu bringen gewesen. Die passende Verwendung eines Lösungsmittels würde dem also wohl abhelfen können, wobei man, falls es sich als nötig erweisen sollte, aus der heifsen Flüssigkeit austretendes salzsaures Gas in hinter dem Rückflufskühler vorgelegten Alkali auffangen und mitwiegen könnte. Infolge der schwierigen Darstellung der Tetrachlorverbindung ist deshalb die Darstellung der Tetrabromverbindung als empfehlenswerter vorgeschlagen worden, was hiernach wohl nicht mehr zutrifft.

---

[1] *B.* 19. 927. — [2] *B.* 16. 1598. — [3] *D. R.-P.* 90847. — [4] *B.* 28. 1830.

Als Zeichen, dafs ein Körper nicht mehr im stande ist Chlor aufzunehmen, betrachtet man die von freiem Chlor herrührende grünliche Färbung des Reaktionsprodukts. Solchen Überschufs kann man z. B. durch Zugabe von wässeriger schwefliger Säure entfernen, bequemer aber durch Verwendung von Natriumbisulfit, weil dessen Lösung in konzentriertem Zustande so sehr viel mehr schweflige Säure enthält. Ferner kann man ihn durch Erwärmen oder durch einen lebhaften Luftstrom bezw. indifferenten Gasstrom entfernen. Man erkennt in letzterem Falle die vollständige Entfernung am Nichtmehreintritt der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier,[1] indem man ein solches Reagenspapier in den austretenden Luftstrom hält.

Auch Schütteln mit Quecksilber nimmt überschüssiges Chlor fort; dann mufs man aber beachten, dafs, wenn so behandelte Lösungen mit Äther ausgeschüttelt werden, in diesen Chlorquecksilber mit übergeht.

Entfernen der Chlorwasserstoffsäure.

Will man die mit der Substituierung der Körper verbundene Bildung von Chlorwasserstoffsäure im Reaktionsgemisch unschädlich machen, weil sie dem Verlauf der Reaktion unzuträglich ist, so wird man geeignete Oxydationsmittel, wie Kaliumchlorat, Bleioxyd und ähnliches zugeben müssen. Auf die nicht ganz unbedenkliche Verwendung des Kaliumchlorats wegen der im vorhergehenden bereits erwähnten Bildung von Chlordioxyd sei hier nochmals hingewiesen, da sie leicht die Ursache der Bildung verunreinigter Produkte werden kann.

Wenn es sich um sehr beständige Körper handelt, kann auch Schwefelsäureanhydrid hierzu dienen, indem dieses mit dem Chlorwasserstoff zu Sulfuryloxychlorid $SO_2<^{OH}_{Cl}$ zusammentritt, $SO_3 + HCl = SO_2<^{OH}_{Cl}$ und letzteres bei höherer Temperatur abdestilliert (siehe Seite 339).

In sehr vielen Fällen wird aber angefeuchtetes Calciumkarbonat bei weitem geeigneter als irgend eines der genannten Mittel zur Absorption der entstehenden Salzsäure sein. Lösliche Karbonate sind natürlich nicht brauchbar, weil sie Veranlassung zur Entstehung von Kalium- bezw. Natriumhypochlorit geben würden. Hierfür sei folgender Fall angeführt:

Barbaglia[2] hat schon zur Darstellung von Chloraceton Chlor in Aceton geleitet. Er hat aber hierbei übersehen, dafs unter dem Einflufs der sich bildenden Salzsäure Kondensation des Acetons nebenherläuft, und da der Siedepunkt eines dieser Kondensationsprodukte nämlich des Mesityloxyds nicht viel von dem des Chloracetons verschieden ist, haben auch spätere Darsteller, die dieses ebenfalls nicht beachteten, das Chloraceton nicht rein erhalten können; so sagt Tscherniak,[3] noch 18 Jahre nach Barbaglias Veröffentlichung, dafs dessen Verfahren allein für die Darstellung gröfserer Mengen von Chloraceton in Betracht kam, obgleich es selbst bei sorgfältigstem Arbeiten ein Präparat mit mindestens 15 % fremden Beimengungen liefert. Zu reinem Monochloraceton kommt man aber nunmehr leicht, wenn man nach Fritsch[4] Barbaglias Verfahren so abändert, dafs man bei der

---

[1] *B.* 22. 2525. — [2] *B.* 7. 467. — [3] *B.* 25. 2631. — [4] *D. R.-P.* 69039.

Substitution des Acetons die Salzsäure im Momente des Entstehens bindet. Von ihm rührt die Verwendung des Calciumkarbonats für diesen Zweck her, und sein Verfahren ist folgendes: In ein Gefäfs, welches von aufsen durch fliefsendes Wasser gekühlt wird und mit einem Rückflufskühler verbunden ist, bringt man etwa 10 Teile Marmor und 40 Teile Aceton. Dann leitet man einen nicht zu starken Chlorstrom ein, und läfst aus einem Tropftrichter langsam Wasser, im Ganzen 18—20 Teile, zutropfen. Nach etwa 24 Stunden werden die beiden Schichten, die sich inzwischen übereinander abgesetzt haben, getrennt. Die obere Schicht enthält Aceton und Monochloraceton. Sie wird sorgfältig fraktioniert. Das bei 118—120° siedende Produkt ist dann ein fast absolut reines Monochloraceton.

Gestattet möge sein, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dafs bei Gelegenheiten aller Art diese Methode zur Bindung entstehender Halogenwasserstoffsäure durch gleichzeitig anwesendes Calciumkarbonat angebracht sein kann. So kommt Calciumkarbonat bereits auch technisch[1] in Betracht, wenn es sich darum handelt, die Äthylierung von Amidosäuren mit Chloräthyl in absolut neutraler Lösung vorzunehmen. Dann verwendet man eben das Natriumsalz der Amidosäure und das Chloräthyl in Gegenwart von Calciumkarbonat

$$CH_2<^{NH_2}_{COONa} + ClC_2H_5 = CH_2<^{NH.C_2H_5}_{COONa} + HCl,$$

welches die von der Reaktion gelieferte Salzsäure auch hier in statu nascendi bindet.

Einwirkung von Chlorgas.

a) Unverdünntes Chlor.

Will man Chlor auf Flüssigkeiten wirken lassen, so kann man es direkt in diese einleiten.

Seine Einwirkung im direkten Sonnenlicht ist stets lebhafter, als im zerstreuten Tageslicht. So wirkt es auf Chloroform, welches dabei in Tetrachlorkohlenstoff übergeht, überhaupt nur unter dieser Bedingung, wenn man keinen Überträger anwendet.

Um das Chlor auf möglichst grofse Oberflächen wirken zu lassen, wird man etwa wie Cloez[2] verfahren. Er löste Citronensäure in ihrem anderthalbfachen Gewicht Wasser, liefs diese Lösung auf Bimssteinstücke tröpfeln, indem zugleich von unten ihr ein Chlorstrom entgegengeleitet wurde, und erhielt so Pentachloraceton.

Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gilt hierbei die von Beilstein und Geitner[3] aufgestellte Regel, dafs bei Gegenwart von Chlorüberträgern das Chlor an den Ring tritt, wenn man in der Kälte arbeitet; chlort man dagegen bei Siedetemperatur, so geht es in die Seitenkette (siehe aber Seite 348). Auch ist bei Körpern der aromatischen Reihe die Temperatur von grofsem Einflufs darauf, an welche Stellen am Ringe die Chloratome gehen. So behauptete Varnholt,[4] dafs, wenn man Phenol bei so niedriger Temperatur,

---

[1] *D. R.-P.* 73128. — [2] *B. Par.* 39. 636. — [3] *Ann.* 139. 332.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 36. 22.

dafs eben das Erstarren vermieden wird, mit Chlor behandelt, sich bis 43 % Orthochlorphenol bilden, während bei gewöhnlicher Temperatur viel weniger von diesem neben dem gleichzeitig erhaltenen Parachlorphenol entsteht. Doch scheint diese Angabe nicht ganz zuverlässig zu sein. Denn, wenn man zufolge des schon bei der Bromierung (Seite 289) erwähnten Patentes 71 kg Chlorgas in 94 kg auf 150—180° erhitztes Phenol leitet, erhält man fast reines o-Chlorphenol. Zum Reaktionsprodukt setzt man hernach 10 kg in Wasser gelöstes Ätznatron, welches hauptsächlich die Verunreinigungen bindet, worauf das Orthochlorphenol unterhalb 200° übergeht.

Ganz besonders leicht scheint das Chlor in die Seitenkette zu gehen, wenn diese eine Aldehydgruppe ist, wobei es in dieser den Wasserstoff durch Chlor ersetzt, und auf die Art den Aldehyd in Säurechlorid überführt. So ist Benzoylchlorid zuerst auf diese Weise dargestellt worden. Liebig und Wöhler[1] erhielten es, als sie in bis zum Sieden erhitzten Benzaldehyd Chlorgas so lange einleiteten, als sich Salzsäure entwickelte, und das Produkt hernach rektifizierten

$$C_6H_5-COH + Cl_2 = C_6H_5-COCl + HCl.$$

Dieses scheint auch die gegenwärtige Methode der technischen Darstellung des Benzoylchlorids zu sein, die das Vorkommen von im Kern chlorhaltigen Benzoylchlorid erklärt, indem bei dieser Reaktion auch ein wenig Chlor in den Kern eintreten wird (siehe Seite 234).

Übrigens sei hier auch angeführt, dafs nach Seelig[2] Chlor auf manche Ester spaltend wirken, und man auf diesem Wege auch von ihnen aus zu Säurechloriden kommen kann. Er empfiehlt dazu in Benzylacetat, das aus Toluol technisch nicht schwer zu erhalten ist und das man mittels Ölbades 170—180° heifs erhält, Chlor einzuleiten, worauf sich nach der Gleichung

$$C_6H_5-CH_2.OOC-CH_3 + 4Cl = C_6H_5-COCl + CH_3-COCl + 2HCl$$

Benzoylchlorid und Acetylchlorid bilden, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Wie viel Chlor mag dabei aber auch in den Kern des Benzoylchlorids, bezw. ins Acetylchlorid wandern? Diese Methode wird der üblichen Darstellungsweise der Säurechloride aus den zugehörigen Säuren mittels Phosphorpentachlorid wenig Abbruch thun.

Unzersetzt schmelzbare Körper werden auch für Chlorierungszwecke geschmolzen, und durch diese Flüssigkeit wird dann Chlor geleitet. Paranitrotoluol[3] $C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{NO_2\ (4)}$ z. B., welches im Ölbade auf 130° erhitzt ist, wird zu seiner Chlorierung unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 160° so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die berechnete Zunahme erfolgt ist. Die Reaktionsmasse wird nacheinander mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wiederum mit Wasser ausgewaschen und zum Schlufs aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet sich so Paranitrobenzylidenchlorid $C_6H_4<^{CHCl_2\ (1)}_{NO_2\ (4)}$. (Doch scheint die Darstellung der Verbindung auf diesem Wege mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft zu sein. So vermochten Zimmermann

---

[1] *Ann.* 3. 262. — [2] *D. R.-P.* 41065. — [3] *D. R.-P.* 24152.

und MÜLLER[1] sie so durchaus nicht zu erhalten, kamen aber zu ihr durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paranitrobenzaldehyd.)

Will man eine möglichst durchgreifende Wirkung des Chlors auf unzersetzt flüchtige Körper erzielen, so wird man es auf die Substanzen im Gaszustande wirken lassen, indem man es an die Oberfläche des in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben siedenden Körpers leitet. Oder man leitet die Dämpfe der zu chlorierenden Verbindung, mit Chlorgas gemischt durch ein glühendes Rohr,[2] in dessen Inneres man vorher in demselben Gase ausgeglühte Tierkohle giebt. Nach dieser Methode erhält man z. B. mit Leichtigkeit aus Kohlenoxydgas und Chlor das Phosgengas $COCl_2$,

$$CO + Cl_2 = COCl_2,$$

welches man am besten durch Toluol, in dem es aufserordentlich löslich ist, absorbiert.

Kann sich beim Chlorieren einer Flüssigkeit das in Berührung mit Luft selbstentzündliche Monochloracetylen entwickeln, wodurch Explosion und Zertrümmerung der Apparate einzutreten pflegt, so mufs während der Reaktion ein starker indifferenter Gasstrom durch die Gefäfse geleitet werden.

Wir wollen hier nun ein Beispiel anfügen, wie Chloratome auch in komplizierteren Ringsystemen durch benachbarte Gruppen beweglicher werden. Während sie, wenn sie sich in geraden Kohlenstoffketten befinden, leicht austauschbar sind, ist dies bei ringförmigen Atomkomplexen doch nur in sehr geringem Mafse der Fall. Gegenüber der grofsen Brauchbarkeit des Chloräthyls zum Einführen von Äthylgruppen in Verbindungen aller Art steht die fast völlige Unbrauchbarkeit des Chlorphenyls (Chlorbenzols) für diesen Zweck. Aber im Dinitrochlorbenzol, im Trinitrochlorbenzol ist das Chloratom schon fast oder ganz so beweglich wie im Chloräthyl, worüber wir ausführliches Seite 247 hörten. Dafs dieses nun nicht nur von einringigen, sondern auch von mehrringigen Körpern gilt, dafür sei folgendes Verhalten eines Körpers der Anthracenreihe an dieser Stelle mitgeteilt. In dieser Reihe ist es speziell von der Dichloranthrachrysondisulfosäure[3] hinsichtlich des Austausches ihrer Halogenatome gegen Reste aromatischer Amidoverbindungen festgestellt worden. Die Reaktion erfolgt ganz glatt in wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur und hat offenbar in der Anhäufung von negativen Radikalen im Molekül ihren Grund.

Anthrachryson ist $C_{14}H_8O_6$ oder

CO OH
HO OH
OH CO ,

und die Dichloranthrachrysondisulfosäure $C_{14}H_4O_6.Cl_2.(SO_3H)_2$ mit den leichtbeweglichen Chloratomen wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf

[1] *B.* 18. 997. — [2] *B. Par.* 27. 113. — [3] *D. R.-P.* 99078.

Anthrachrysondisulfosäure in heifser wässeriger Lösung. (Brom läfst dagegen unter gleichen Bedingungen das Dibromanthrachryson (siehe Seite 302) entstehen, also bei dessen Einwirkung werden beide Sulfogruppen abgespalten, während sich beim Chlor diese Nebenwirkung nicht zeigt. So haben wir hier zugleich ein Beispiel für die verschiedene Wirkung von Chlor und Brom.)

Die Beweglichkeit der Chloratome bietet hier die Möglichkeit, aufser primären aromatischen Basen auch aromatische Amidokarbonsäuren, Amidosulfosäuren, Amidophenole, Amidophenolester, ferner Diamine und deren Derivate mit der Dichloranthrachrysondisulfosäure in Wechselwirkung zu bringen.

Erhitzt man z. B. 1 Mol. der genannten Säure in der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser unter Zusatz von Soda mit 2 Mol. Anilin auf dem Wasserbade, so verläuft die alsbald beginnende Reaktion zwar langsam, aber ganz gleichmäfsig, wobei die rote Farbe der Lösung in eine blaue übergeht, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Natriumsalz der Dianilidoanthrachrysondisulfosäure $C_{14}H_4O_6.(SO_3H)_2.(HN.C_6H_5)_2$ in feinen Krystallnadeln ab.

b) Chlor in statu nascendi.

Chlor in statu nascendi auf Verbindungen wirken zu lassen, ist schon lange im Gebrauch. So giebt Kolbe[1] im Jahre 1843 an, dafs man das Thiophosgen $CSCl_2$ am vorteilhaftesten erhält, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Braunstein und Salzsäure in einem verschlossenen Gefäfse längere Zeit unter Umschütteln stehen läfst, eine Methode, die übrigens heute niemand für die Darstellung dieses Körpers mit seinen unerfreulichen Eigenschaften mehr anwenden wird.[2]

Claus[3] hat 10 g Dichlor-α-naphtochinon mit 10 g Braunstein (etwa 90 % MnO_2 enthaltend) und 40 ccm reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,2) in geschlossenen Röhren zehn Stunden auf 230° erhitzt und Dichlor-α-naphtochlorochinon $C_{10}H_4Cl_4O_2$ erhalten. Hübner und Weiss[4] erhielten beim Erhitzen von 7 g Benzoesäure mit 4 g Braunstein und 40 g rauchender Salzsäure im Einschlufsrohr auf 150° Metachlorbenzoesäure, die erst nach dreimaligem Umkrystallisieren rein war.

Jetzt arbeitet man, wenn Chlor in statu nascendi angewendet werden soll, gewöhnlich so, dafs man die zu chlorierende Substanz in Salzsäure löst oder aufschwemmt und Kaliumbichromat, Kaliumchlorat resp. Chlorkalk zugiebt. Genaueres über das Arbeiten mit Chlorkalk finden wir bei diesem.

Hofmann[5] führte auf diesem Wege Phenol in Chloranil über. Er empfiehlt, solche Reaktionen in Schalen vorzunehmen, weil die Heftigkeit der Einwirkung sich bis zu Explosionen steigern kann.

Der Erfolg des Arbeitens kann ein fast quantitativer sein, wie sich aus folgendem Patent[6] ergiebt. Man giebt ihm zufolge zu einer Mischung von 414 kg p-Oxybenzoesäure 600 kg Essigsäure und 380 kg konzentrierter Salzsäure nach und nach 122,5 kg Kaliumchlorat, und trägt durch geeignete Kühlung Sorge, dafs die Temperatur nicht über 90° steigt. Die erhaltene Lösung wird mit der ungefähr dreifachen Menge Wasser verdünnt, und er-

---

[1] *Ann.* 45. 44. — [2] *Ann.* 167. 195. — [3] *B.* 19. 1142. — [4] *B.* 6. 175.
[5] *Ann.* 52. 56. — [6] *D. R.-P.* 69116.

starrt dabei zu einem Krystallbrei von Monochlor-p-oxybenzoesäure in fast theoretischer Ausbeute. Eine Verdoppelung der das Chlor liefernden Stoffe führt zu Dichlor-p-oxybenzoesäure.

Kollrepp[1] chlorierte Paranitrophenol mit Chlor in statu nascendi anfangs so, daſs er in saurer Lösung mit titrierter Chlorkalklösung arbeitete. Doch bediente er sich hernach, wegen der groſsen Flüssigkeitsmengen, die dieses erforderte, der Salzsäure und des Kaliumchlorats. Er löste in einem dickwandigen Kolben 25 g Nitrophenol in einem Liter konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen, und lieſs dann in den luftleer gepumpten Kolben eine Lösung von 7,344 g $KClO_3$ in 150 ccm Wasser flieſsen. Die ursprüngliche klare Lösung erstarrte zufolge der Gleichung

$$3\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown OH\end{matrix} + KClO_3 + 3\,HCl = 3\,C_6H_3\begin{matrix}\diagup Cl\\ -NO_2\\ \diagdown OH\end{matrix} + KCl + 3\,H_2O$$

beim Schütteln sehr bald zu einem Krystallbrei von Chlornitrophenol.

Fischer[2] verfuhr beim Naphtalin folgendermaſsen: Er mischte es, ähnlich wie Depouilly,[3] mit der für bestimmte Grade seiner Chlorierung berechneten Menge Kaliumchlorat innig in einer Reibschale (Vorsicht!). Das Gemenge benetzte er mit so viel Wasser, daſs sich kleine Kugeln daraus ballen lieſsen, die er einzeln in konzentrierte Salzsäure brachte, wobei nur sehr wenig Chlorgas entwich. Wandte er das Anderthalbfache der für vier Atome Chlor im Naphtalinmolekül berechneten Menge Kaliumchlorat an, so erhielt er hauptsächlich Naphtalintetrachlorid.

Mit verdünntem Königswasser kann man wohl auch Chlor in organische Körper einführen, zugleich pflegt aber Stickstoff mit einzutreten, so daſs Derivate von sehr komplizierter Zusammensetzung entstehen.

c) Chlor in Lösungsmitteln.

Zur Milderung der Einwirkung des Chlors verdünnt oder löst man es, oder läſst es auf in Lösungsmitteln gelöste (oder aufgeschwemmte) Substanzen wirken.

Man verdünnt Chlorgas, indem man durch dessen Entwickelungsgefäſs zugleich einen Luft- oder Kohlensäurestrom treibt, bezw. einen solchen durch den passend hergerichteten Apparat ansaugt.

So ergiebt nach Lange[4] die Einwirkung von Chlor auf die wässerige Lösung von m-Nitranilin oder die Einwirkung von Chlorwasser auf dessen mit Salzsäure versetzte Lösung nur Harze. Dagegen erhielt er aus 1 Teil m-Nitranilin gelöst in 25 Teilen Salzsäure, welche Lösung sodann mit 20 Teilen Wasser versetzt und abgekühlt wurde, als er in diese Lösung vermittelst eines Gabelrohres Chlor und Luft gemengt einleitete, einen Körper, der wohl Trichlor-m-nitranilin ist.

---

[1] *Ann.* 234. 2. — [2] *B.* 11. 735. — [3] *B. Par.* 1865. 4. 10.
[4] *Ann.* 215. 109.

Man löst Chlor in Chloroform, Schwefelsäure, Tetrachlorkohlenstoff oder Wasser. Chloroform löst bei 0° 28%, bei 10° 25% desselben, wohl ebenso reichlich löst es der Tetrachlorkohlenstoff.

Nach Gay Lussac[1] liegt das Maximum der Absorption des Wassers für Chlor bei 8°, bei welcher Temperatur es drei Volumina von ihm absorbiert. Läſst man bei 0° einen Chlorstrom durch Wasser gehen, so erhält man Krystalle von der Formel $Cl + 5H_2O$, die für Arbeiten bei niederer Temperatur sehr geeignet sein werden. Sie werden besonders in den Fällen verwendbar sein, in welchen es wünschenswert erscheint, daſs während der Reaktion fortwährend Chlor im Überschuſs vorhanden ist.

Zu chlorierende Substanzen löst man etwa in:

Äther, Alkohol.
Chloroform.
Eisessig.
Nitrobenzol.
Schwefelsäure (rauchender Schwefelsäure).
Tetrachlorkohlenstoff.
Wasser.

Mit derartigen Lösungen verfährt man wie mit Flüssigkeiten. Auch hier sind Temperatur, Lösungsmittel und Verdünnung (siehe beim Eisessig auf der folgenden Seite) von bedeutendem Einfluſs.

Der groſse Wert, welchen die bisher wenig beliebte Verwendung von Alkohol bei Chlorierungen haben kann, ergiebt sich aus folgendem. Das Tetrachlorpyrrol

```
ClC ——— CCl
 |        \
 |         NH
 |        /
ClC ——— CCl
```

wurde zuerst im Jahre 1883 von Ciamician und Silber durch Reduktion von Perchlorpyrrokoll[2] mit Eisessig und Zinkstaub, später durch Erhitzen von Dichlormaleinimid mit Phosphorpentachlorid,[3] und weiter durch Behandeln von Pyrrol mit Natriumhypochlorit,[4] wobei sich gleichzeitig Dichlormaleinimid und Dichloressigsäure bilden, erhalten. Aber man kommt zu dem Tetraderivat trotz dieser scheinbaren Schwierigkeit seiner Darstellung ganz einfach, wie 1886[5] gefunden wurde, wenn Pyrrol mit Chlor im freien oder nascierenden Zustande in alkoholischer Lösung behandelt wird, wobei nur etwas weniger als die theoretische Menge Chlor verwendet werden muſs. Man leitet also zur Darstellung von Tetrachlorpyrrol in eine gut gekühlte alkoholische Lösung von 1 Teil Pyrrol in 30 Teilen Alkohol etwas weniger als die theoretische Menge Chlor, verdünnt die Flüssigkeit mit der zehnfachen Menge Wasser, giebt so viel Natronlauge zu, daſs das abgeschiedene Tetrachlorpyrrol wieder gelöst wird, und fällt nun die filtrierte klare Lösung mit schwefliger Säure aus. Ganz ebenso verhalten sich unter diesen Bedingungen z. B. die

[1] Würtz, *Dict. de chim.* 1. 858. — [2] *B.* 16. 2391. — [3] *B.* 16. 2398.
[4] *B.* 18. 1763. — [5] *D. R.-P.* 38423.

Pyrrolkarbonsäuren, auch bei ihrer Gewinnung auf diesem Wege entstehen keine Zwischenprodukte.

Noch verwendbarer als der Äthylalkohol wird der Methylalkohol sein, da er vom Chlor (siehe Seite 146) weit weniger angegriffen wird.

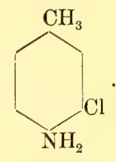
Mit in Chloroform gelöstem Chlor führte GRIMAUX[1] Benzol im Einschlufsrohr in Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$, Naphtalin in sein Tetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ über.

Bei gelösten Körpern ist, wie erwähnt, die Temperatur, bei welcher chloriert wird, und das angewandte Verdünnungsmittel, hinsichtlich der Stellungsisomerie und alles anderen, oft von grofser Wichtigkeit. So liefs sich Acetparatoluid

CH_3

$NH.C_2H_3O$

nur mit äufserst schlechter Ausbeute chlorieren, solange man die Einführung des Halogens bei 0° in eisessigsaurer Lösung — andere Lösungsmittel erwiesen sich als noch ungünstiger — vornahm. Durch Abspaltung der Acetylgruppe kam man dann zum Metachlorparatoluidin[2]



Dagegen gewann ERDMANN[3] diesen Körper mit Leichtigkeit, als er 100 g p-Acettoluid in 100 ccm Eisessig heifs löste und nun Chlor, das sehr rasch absorbiert wird, durchleitete, wobei das Material ohne äufsere Erwärmung sich im Sieden erhielt. Aus 1 kg technischem Paratoluidin wurden so 400 g innerhalb 7 Graden siedendes m-Chlor-p-toluidin gewonnen. Zu diesem ERDMANNschen Verfahren bemerkt jedoch LELLMANN,[4] dafs es infolge der hohen Temperatur, bei der es sich vollzieht, kein genügend reines Produkt gäbe, und dafs man die Ausbeute auf 40—42%, statt der nach E. erhaltenen 38% bringen könne, wenn man 50 g p-Acettoluid in 400 g Eisessig löst und das Chlor, mit 2 Volumen Kohlensäure verdünnt, in die abgekühlte Flüssigkeit leitet.

Zufolge eines Patentes[5] soll man 10 kg Dioxy-β-methylcumarinsäureanhydrid[6] in 60 kg Eisessig suspendieren, und in die Mischung 4 kg Chlor einleiten. Während des Einleitens erstarrt die Masse bereits zu einem dicken Brei. Zum Schlufs erwärmt man auf 60—70°, giefst in Wasser und filtriert das Dichlorprodukt ab.

---

[1] *B.* 5. 222. — [2] *Ann.* 168. 196. — [3] *B.* 24. 2767. — [4] *B.* 24. 4111.
[5] *D. R.-P.* 52927. — [6] *B.* 16. 2127.

Seelig[1] sättigte 450 ccm konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung mit Chlor, und gab die annähernd berechnete Menge von 4 g Toluol zu. Dieses löste sich anfangs, doch trübte sich die Flüssigkeit bald, und durch Ausgiefsen auf Eis schied sich ein gechlortes Toluol aus, dessen Seitenkette absolut chlorfrei war.

Hafner[2] hat basische Körper, wie Anilin, Toluidin u. s. w. bei Gegenwart von viel Schwefelsäure, also als schwefelsaure Salze in überschüssiger Schwefelsäure chloriert, indem er hier auf ähnliche Gesetzmäfsigkeiten, wie sie sich unter dieser Bedingung beim Nitrieren ergeben, zu stofsen hoffte. Doch erwiesen sich die Versuche in der Beziehung als erfolglos. An und für sich kann man aber so ganz gut chlorieren, denn Claus und Philipson[3] kamen z. B. zum Dichlornaphtylamin, als sie β-Naphtylaminsulfat in dem 50fachen Gewicht 80prozentiger Schwefelsäure suspendierten, und in das mit Eis gekühlte Gemisch die auf 2 Mol. Chlor berechnete Menge dieses Gases einleiteten. Beim Eingiefsen des Reaktionsgemisches in Eiswasser fiel das Chlorierungsprodukt aus, welches durch Waschen mit Ammoniakwasser entsäuert und dann aus Alkohol umkrystallisiert oder mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde.

Ganz besondere Erfolge erzielt man durch Anwendung von rauchender Schwefelsäure, die allerdings schon nicht mehr allein als Lösungsmittel bei hoher Temperatur, sondern zugleich als Additionsmittel für den in statu nascendi entstehenden Chlorwasserstoff wirkt, worauf wir schon S. 331 hinwiesen.

Wenn man z. B. Phtalsäureanhydrid in konzentrierter Schwefelsäure löst und Chlor durchleitet, allein oder in Gegenwart von Jod als Chlorüberträger, so tritt selbst bei hoher Temperatur keine Bildung von halogensubstituierten Phtalsäuren ein. Juvalta[4] fand aber dann, dafs diese Reaktion sich vollzieht, wenn man an Stelle der gewöhnlichen rauchende Schwefelsäure in Anwendung bringt. Der vollständige Ersatz des Wasserstoffs in einer bestimmten Menge Phtalsäure hängt sogar wesentlich von dem Anhydridgehalt der angewendeten Schwefelsäure ab. Aufserdem spielen die Temperatur und die Menge des zur Reaktion gebrachten Halogens eine Rolle. Durch Variation dieser Verhältnisse nach den angedeuteten Gesichtspunkten, also Verminderung des Anhydridgehaltes, der Halogenmenge oder Herabsetzung der Temperatur erhält man unvollständig substituierte Produkte bezw. Gemenge von mono- bis tetrasubstituierten Phtalsäuren, und so lassen sich auf diesem Wege sogar Phtalsäuren gewinnen, die verschiedene Halogene in einem Molekül enthalten. (siehe im Kapitel der gemischt halogenisierten Körper).

Zur Herstellung des Tetrachlorphtalsäureanhydrids mischt man nach ihm in einem gufseisernen Kessel 10 kg Phtalsäureanhydrid, 30 kg rauchende Schwefelsäure von 50—60% Anhydridgehalt und 0,5 kg Jod.

Mit der Einleitung des Chlorgases beginnt man bei einer Temperatur von 50—60°. Das Chlor wird gut absorbiert, und nach und nach verdickt sich die Masse durch ausgeschiedene Chlorphtalsäure. In dem Mafse, als die Ausscheidung den Chlorstrom behindert, steigert man die Temperatur allmählich bis 200°. Ist dann bei dieser Temperatur das zugesetzte Jod als Chlorjod völlig entwichen, so ist die Operation als beendigt anzusehen.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 39. 180. — [2] *B.* 22. 2525. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 43. 59.
[4] *D. R.-P.* 50177.

Die Reaktion vollzieht sich im wesentlichen nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>O + 8Cl + 4SO_3 = C_6Cl_4<^{CO}_{CO}>O + 4SO_3HCl.$$

Die gebildete Chlorsulfonsäure destilliert zum grofsen Teile ab.

Zur Aufarbeitung bringt man die Masse auf so viel Eis, dafs die Temperatur unter 50° fällt. Das ausgeschiedene Tetrachlorphtalsäureanhydrid wird dann mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Rupp[1] stellte im Anschlufs an das Verfahren Tetrachlorterephtalsäure dar. Dazu löste er 5 g Terephtalsäure in rauchender Schwefelsäure mit etwa 56°/₀ Anhydridgehalt, setzte 0,5 g Jod zu, erwärmte im Ölbade auf 50°, und leitete einen ziemlich schnellen Chlorstrom durch, der unter reichlicher Nebelbildung absorbiert wurde.

Der Prozefs vollzieht sich also auch hier nach der Gleichung:

$$C_6H_4.(COOH)_2 + 4SO_3 + 8Cl = C_6Cl_4(COOH)_2 + 4SO_3HCl.$$

Im Verlaufe von 4 Stunden wird die Temperatur auf 120° gesteigert, wobei die Masse sich krystallinisch verdickt und Chlorjod an die obere Gefäfswandung sublimiert. Der Prozefs ist hiermit im wesentlichen vollendet, und wird nach einer weiteren Stunde, während der die Temperatur schliefslich auf 180° erhöht worden ist, unterbrochen. Das erkaltete Gemisch giefst man in Wasser, und trennt die Tetrachlorphtalsäure vom gleichzeitig entstehenden Hexachlorbenzol durch Sodalösung. Sie enthält ziemlich viel niedriger chlorierte Säuren, von denen sie auf dem Wege der Esterifikation getrennt wird.

Wegen der geringen Löslichkeit des Chlors in Wasser wird das Chlorwasser selten als Chlorierungsmittel verwendet. Vielleicht mit Unrecht. Witt[2] giebt an, dafs es, wie anzunehmen, viel weniger energisch als das gasförmige Element wirkt. Könrer vermochte z. B. Nitroanilin (1,4) mit gasförmigem Chlor wegen zu starker Verharzung nicht zu chlorieren. Dagegen erhielt jener ganz glatt und ohne Schmierenbildung den zweifach gechlorten Körper, als er das Nitroanilin in einem grofsen Überschufs von Salzsäure löste, stark abkühlte und ziemlich rasch so lange Chlorwasser zusetzte, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor roch und einen zitronengelben Niederschlag abschied. Jede Erwärmung war vermieden worden, da diese auch hier zur Verharzung führt.

Nach Stenhouse und Groves[3] läfst sich Tetrachlorbetorcinol $C_8H_6Cl_4O_2$ nur erhalten, wenn ein andauernder Überschufs von Chlor gegenwärtig ist, und das erreichten sie so, dafs sie einen Chlorstrom durch Wasser, dem der vierte Teil Eis zugesetzt war, leiteten und eine erkaltete Lösung von Betorcinol zur Chlorhydratmischung gaben, von der ein geringer berechneter Überschufs vorhanden war. Nach 12—20 Stunden hatte sich farbloses Tetrachlorbetorcinol in krystallisiertem Zustande abgesetzt. Ähnlich verfuhr auch Ditte.[4]

Häufig wird man Chlorgas in wässerige Lösungen von Salzen leiten, also auf diese Art mit Chlorwasser arbeiten.

---

[1] *B.* 29. 1629. — [2] *B.* 8. 143. — [3] *Ann.* 203. 291.
[4] *Cr.* 95. 1283.

AUERBACH[1] giebt an, dafs Chlor auf Phtalsäure selbst in Gegenwart von Chlorüberträgern, wie Jod oder Antimonpentachlorid, nicht wirkt, dafs man dagegen zur Monochlorphtalsäure kommt, wenn man das Gas in eine kalte Lösung von Phtalsäure in überschüssigem Alkali einleitet. (Der Überschufs des Alkali läfst allerdings auch an eine Hypochloritwirkung denken.)

Ebenso kann man Chlornitromethan $CH_2(NO_2)Cl$ nur durch Einwirkung von Chlor auf Nitromethannatrium oder -kalium[2] erhalten (siehe Seite 303).

Man kommt auf diesem Wege auch zu ganz besonderen Resultaten, denn man kann z. B. den am Stickstoff sitzenden Wasserstoff des Phtalimids, also den Jmidwasserstoff, nach diesem Verfahren leicht durch Chlor (Brom) ersetzen, wenn man auf die wässerige Lösung der salzartigen Verbindungen des Phtalimids mit Metallen Chlor[3] wirken läfst.

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.Na + 2Cl = C_6H_4<^{CO}_{CO}>NCl + NaCl.$$

Man bringt dazu in ein mit Rührwerk versehenes Gefäfs ca. 400 Liter Wasser, leitet unter Abkühlung einen Chlorstrom ein, und läfst nun langsam eine Lösung von 20 kg Phtalimid in 6,4 kg Natron und ca. 150 Liter Wasser einfliefsen, indem man auch hier dafür Sorge trägt, dafs immer Chlor im Überschufs vorhanden ist. Ist alles Phtalimidnatrium zugegeben, so wird das abgeschiedene weifse Produkt $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NCl$ abgesaugt, gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

Statt auf lösliche Salze der Säuren ist es manchmal vorteilhafter das gasförmige Chlor auf deren Silbersalze, die man in Äther[4] oder Chloroform aufschwemmt, wirken zu lassen; man kommt dann ebenfalls zu gechlorten Säuren. Läfst man aber das Chlor mit den trockenen Salzen in Reaktion treten, so entstehen, wie vorauszusehen, kompliziertere Produkte; so liefert nach KRUTWIG[5] Silberacetat hierbei Chloracetylchlorid, und nach NEF[6] geht Chloranilsäure in Form ihres Silbersalzes durch Chlor bei Ausschlufs von Wasser in Tetrachlortetraketohexamethylen über.

d) Addition von Chlor an ungesättigte Verbindungen.

Hinsichtlich des Allgemeinverhaltens der Körper bei Halogenadditionen ist das beim Brom bereits mitgeteilte (Seite 297) auch hier in Betracht zu ziehen.

Gasförmige ungesättigte Körper verbinden sich direkt mit Chlor. So lieferten zwei Gase, nämlich Chlor und Äthylen, im Jahre 1795 den vier gemeinsam arbeitenden Experimentatoren DEIMANN, TROOSTWYK, BONDT und LAUWERENBURGH das „Öl der holländischen Chemiker“, das Äthylenchlorid.

Zum Zweck der Addition von Chlor an nicht gasförmige Verbindungen löst man diese in Wasser, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. und giebt im gleichen Mittel gelöstes Chlor zu.

Ob man genügend Chlor zur Lösung des ungesättigten Körpers gegeben hat, kann man fast stets daran erkennen, dafs sie nicht oder kaum mehr im stande ist, verdünntes Bromwasser zu entfärben.

---

[1] *J. B.* 1880. 862. — [2] *B.* 8. 608. — [3] *D. R.-P.* 102068.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 32. 111. — [5] *B.* 15. 1340. — [6] *B.* 25. 842.

Weiter wollen wir hier die sehr genauen Angaben LIEBERMANNS und FINKENBEINERS[1] anführen, die je nach der Art des Arbeitens zur gewöhnlichen Dichlorzimtsäure $C_6H_5.CHCl—CHCl—COOH$ oder einem Isomeren derselben führen.

Das gewöhnliche Zimtsäuredichlorid stellt man am besten nach dem schon von ERLENMEYER[2] angegebenen Verfahren durch Einleiten von Chlor in unter Schwefelkohlenstoff befindliche Zimtsäure dar. 60 g fein gepulverte Zimtsäure wurden in 480 g frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff suspendiert und ohne besondere Kühlung und unter Mitwirkung direkten Sonnenlichts Chlor — aus einer Chlorbombe — ziemlich schnell eingeleitet. Sobald sich die Lösung von Chlor stark grüngelb gefärbt hat, wird sie behufs schnellerer Absorption des Chlors bei möglichstem Lichtzutritt anhaltend kräftig geschüttelt. Nach Entfärbung der Lösung, die meist etwa 2—3 Stunden erfordert, wird von neuem Chlor eingeleitet und wie oben weiter verfahren, bis etwas mehr als die theoretische Menge Chlor zugegeben ist und eine kleine Menge Chlor auch beim Schütteln unabsorbiert bleibt. Meist tritt in den letzten Stadien des Chloreinleitens ein Moment ein, wo alle Zimtsäure in Lösung geht, während gleich darauf Zimtsäuredichlorid, welches in Schwefelkohlenstoff gleichfalls sehr schwer löslich ist, anfangs in geringer Menge, dann ziemlich vollständig sich ausscheidet. Je nach den Lichtverhältnissen erfordert der Versuch mit obigen Mengen 2—3 Tage. Män läfst dann zum Schlufs mit einem geringen Chlorüberschufs noch 2—3 Stunden stehen. Diese Versuchsanordnung bewirkt, dafs stets Zimtsäure dem Chlor gegenüber im Überschufs bleibt. Fast alles Zimtsäuredichlorid ist dann ausgeschieden. Die Gesamtausbeute ist nahezu quantitativ. Aus obiger Menge Zimtsäure wurden 87 g Zimtsäuredichlorid erhalten (ber. 88,8 g). Das Zimtsäuredichlorid ist sogleich so gut wie rein; man krystallisiert es ohne Verlust einmal aus Alkohol unter Wasserzusatz um.

Ein ganz anderes Produkt erhält man, wenn man das Einleiten und die Einwirkung des Chlors in nachstehender Weise abändert.

Auch hierbei kann man sowohl Schwefelkohlenstoff als Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel der Zimtsäure anwenden, doch ist in diesem Falle Tetrachlorkohlenstoff dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen, weil letzterer unter den Bedingungen des Versuches leicht etwas Chlorschwefel bildet, der sich hier dem Endprodukt unliebsam beimischt. Der verwendete Tetrachlorkohlenstoff mufs vorher rektifiziert sein und darf beim Verdunsten über flüssigem Paraffin (siehe Seite 205) keinen Rückstand hinterlassen. Die Mengenverhältnisse zwischen Zimtsäure und Tetrachlorkohlenstoff können wie oben genommen werden, besser wendet man aber etwas mehr Tetrachlorkohlenstoff, z. B. auf 60 g Zimtsäure 750 g Tetrachlorkohlenstoff, an. Das Einleiten des Chlors wurde nun hier so bewerkstelligt, dafs unter sorgfältiger Eiskühlung und möglichstem Lichtabschlufs gleich die gesamte Chlormenge, etwas mehr als 1 Mol. nämlich für 60 g Zimtsäure 31 g Chlor eingeleitet und das Ganze ohne zu schütteln im Eisschrank in völliger Ruhe lange Zeit sich selbst überlassen wurde. Hierbei bleibt im Gegensatz zum vorangehenden Verfahren das Chlor bis zuletzt der Zimtsäure gegenüber im Überschufs. Nach 8—14 Tagen war alles in Lösung gegangen. Von da ab blieb die Lösung unverändert

[1] *B.* 28. 2235. — [2] *B.* 14. 1867.

klar. Der kleine, dem obigen Verhältnis entsprechende Überschufs von Chlor war noch vorhanden. Die Lösung wurde nun auf mehrere Vakuumexsiccatoren, welche mit Paraffin und Natronkalk beschickt waren, verteilt, im Dunkeln und in der Kälte zum Verdunsten gebracht, wobei das Chlor sehr schnell und der Tetrachlorkohlenstoff bei öfterer Erneuerung des Paraffins in 3—4 Tagen verschwunden war. Es hinterblieb eine dicke ölige Flüssigkeit, die sich schon durch ihren Aggregatzustand von der gewöhnlichen Dichlorzimtsäure mit dem Schmelzpunkt 168° unterschied, und die aufserdem in ihren Lösungsverhältnissen durchaus abwich. Völlig reinigen liefs sich diese Säure in Form ihres Cinchonidinsalzes. Die völlig reine daraus gewonnene isomere Dichlorzimtsäure schmolz bei 86°, die Ausbeute an ihr kann bis 85% gesteigert werden.

Die dem Brom überlegene chemische Energie des Chlors zeigt sich auch darin, dafs es von Körpern, welche ersteres nicht aufzunehmen vermögen, noch addiert wird.

So fand Fittig,[1] der Entdecker des Xeronsäureanhydrids

$$\begin{matrix} C_2H_5-C-CO \\ \| \\ C_2H_5-C-CO \end{matrix}\!\!>O,$$

dafs es sich gegen Brom ganz passiv verhält. Nachdem aber viele Jahre später Michael[2] gefunden hatte, dafs das diesem Anhydrid nahestehende Dimethylmaleinsäureanhydrid, welches sich ebenfalls nicht mit Brom verbindet, Chlor aufnimmt, war ihm die Chloraddition des Xeronsäureanhydrids wahrscheinlich geworden, und der Versuch bestätigte seine Annahme.

Das Anhydrid[3] wurde für diesen Zweck in einer Stöpselflasche mit etwas Tetrachlorkohlenstoff übergossen und etwas mehr als die berechnete Menge einer etwa 10 prozentigen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Die Flasche wurde hierauf in Eiskühlung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach $1^1/_2$ Stunden war das Chlor ganz verschwunden. Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum hinterblieb eine kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit, deren Analyse ohne weitere Reinigung den richtigen Chlorgehalt für das Dichlorxeronsäureanhydrid

$$\begin{matrix} C_2H_5-CCl-CO \\ | \\ C_2H_5-CCl-CO \end{matrix}\!\!>O$$

ergab.

Während Chlor auf die gesättigten Körper der aliphatischen Reihe nur substituierend wirken kann und leicht in diesem Sinne reagiert, verläuft seine Einwirkung auf die aromatischen Körper wegen ihrer doppelten Bindungen mehr im Sinne einer Addition, und so erhält man beim Einleiten von Chlor in Benzol hauptsächlich Benzolhexachlorid. Man erkennt das schon äufserlich daran, dafs keine Salzsäure entweicht, deren Auftreten doch mit jeder Chlorsubstitution verbunden sein mufs:

$$C_6H_6 + Cl_6 = C_6H_6Cl_6$$
$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl.$$

In Gegenwart von Chlorüberträgern (siehe bei diesen) wirkt es aber leicht auch auf aromatische Körper substituierend.

---

[1] *Ann.* 188. 59. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 46. 305. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 52. 340.

Außerdem finden zur Gewinnung von Chlorprodukten durch Addition noch Verwendung Chlorigsäureanhydrid, unterchlorige Säure, Salzsäure und Chlorjod, worüber wir das nähere bei diesen weiterhin finden, weil sie auch als substituierend wirkende chlorierende Mittel dienen.

Chlorieren in Gegenwart von Chlorüberträgern.

Als Chlorüberträger haben hauptsächlich folgende Verwendung gefunden: Antimonpentachlorid; Eisen, Eisenchlorid; Jod; Molybdänpentachlorid; Phosphorpentachlorid; Schwefel; Zinkchlorid; Zinn. Von ihnen sind Antimonpentachlorid und Eisenchlorid die brauchbarsten.

Zur Auffindung der Chlorüberträger, an die sich dann die der Bromüberträger reihte, kam man folgender Art. Zum Schluß des vorangehenden Abschnittes über die Addition von Chlor erfuhren wir, daß Benzol mehr zur Addition von Chlor als zur Substitution durch dasselbe neigt, wenn man es als Gas in das Benzol einleitet.

Müller[1] beobachtete nun zuerst, als er jodierte Verbindungen der aromatischen Reihe herstellen wollte und diese zu dem Zweck mit Chlorjod behandelte, daß zwar sehr heftige Einwirkung statthatte, aber nur gechlorte Produkte entstanden. Dies veranlaßte ihn das Mittel auch beim Benzol zu versuchen, und wirklich veranlaßte die Zugabe von ein wenig Jod zu diesem, sobald er jetzt mit dem Einleiten von Chlor begann, eine regelmäßige Salzsäuregasentwickelung. Hervorgerufen wird die Wirkung durch das sich bildende Chlorjod, welches nach der Gleichung

$$C_6H_6 + ClJ = C_6H_5Cl + HJ$$

unter Bildung von Jodwasserstoff einwirkt. Dieser geht aber mit dem vorhandenen Chlor nach der Gleichung

$$HJ + Cl_2 = HCl + ClJ$$

immer wieder in Chlorjod über.

Noch früher schon hatte Wöhler auf die chlorierende Eigenschaft des Antimonchlorids aufmerksam gemacht, und hatte Hofmann[2] Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform im zerstreuten Tageslicht, auf das sonst Chlor unter dieser Bedingung nicht einwirkt, so erhalten, daß er dieses dem Chloroform zusetzte und hierauf Chlor durchleitete. Für die damals noch wenig gekannten aromatischen Verbindungen scheint es zu jener Zeit nicht verwendet worden zu sein.

Als sich dann bei Versuchen, Molybdänpentachlorid aus Benzol umzukrystallisieren, zeigte, daß es auf dieses in der Wärme unter Entwickelung von Strömen von Chlorwasserstoff einwirkt, vermutete Lothar Meyer[3] im Jahre 1876 in ihm einen Ersatz für das Jod als Chlorüberträger. Damit war man sich dann über deren Brauchbarkeit klar geworden, und begann nun ganz direkt nach ihnen zu suchen.

---

[1] *Z. Ch.* 1862. 100 und *Ch. N.* 5. 52. — [2] *Ann.* 115. 266. — [3] *B.* 8. 1400.

Lothar Meyer liefs durch Aronheim das Verhalten des Molybdänpentachlorids weiter verfolgen, und wie dieser fand, absorbieren 500 g Benzol, mit etwa 1 % ihres Gewichtes Molybdänpentachlorid versetzt, einen kräftigen Chlorstrom beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflufskühler so begierig, dafs lange Zeit nur Spuren von Chlor dem in Strömen entweichenden Chlorwasserstoffgase beigemischt sind. Auch der gegen Halogene so widerstandsfähige Schwefelkohlenstoff[1] wird in Gegenwart dieses Überträgers sehr stark von Chlor angegriffen.

Die schwierige Herstellung des Molybdänpentachlorids[2] legte es nahe, nach Metallchloriden zu suchen, welche ebenso wirksam wie $MoCl_5$, aber leicht zugänglich sind.

Die Untersuchungen Pages[3] ergaben dann, dafs abgesehen vom Molybdänpentachlorid und Antimonpentachlorid, noch Molybdäntrichlorid, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Thalliumchlorür und Thalliumchlorid, also im allgemeinen die Chlorverbindungen solcher Elemente, von denen Chlorür- und Chloridstufen bekannt sind, als wirksame Überträger in Betracht kommen. Statt der Chloride kann man manches mal auch die trockenen Metalle in die Flüssigkeit eintragen; der Chlorstrom führt sie dann im Verlauf der Reaktion in die entsprechenden Metallchloride über.

Antimonpentachlorid.

Das Antimonpentachlorid ist nicht nur Chlorüberträger, sondern auch als solches Chlorierungsmittel, weshalb wir ihm Seite 349 wiederbegegnen werden.

Eine ganz allgemeine Erscheinung ist, dafs nitrierte Körper direkt sich schlecht chlorieren lassen, indem die Nitrogruppe ja allgemein hindernd auf den Eintritt weiterer Substitutienten wirkt.

Beilstein und Kurbatow[4] arbeiteten daraufhin mit Antimonchlorid folgendermafsen: 20 g Nitrobenzol, welches von Chlorgas allein überhaupt nicht angegriffen wird, werden mit 40 g $SbCl_3$ erwärmt und wird durch das Gemisch ein rascher Chlorstrom geleitet. Sobald der Kolben 68 g an Gewicht zugenommen hat, wäscht man seinen Inhalt nacheinander mit Salzsäure, Wasser, Natronlauge und wieder mit Wasser. Bei der Destillation wird das von 230—245° Übergehende für sich aufgefangen und stark abgekühlt, worauf sich Metachlornitrobenzol in Krystallen abscheidet.

Folgendes Verfahren wurde im grofsen[5] verwendet: Eine Mischung von 5 Teilen Phtalsäureanhydrid mit 30 Teilen Antimonpentachlorid wird einige Stunden auf ca. 200° erwärmt. Unter fortwährendem Erhitzen leitet man durch die geschmolzene Masse 8—12 Stunden einen Chlorstrom, wodurch beinahe das ganze Quantum des in Arbeit genommenen Phtalsäureanhydrids in die vierfach gechlorte Verbindung umgewandelt wird. Durch Destillation entfernt man zunächst das Antimonpentachlorid (oft gemischt mit Antimontrichlorid), welches für eine neue Operation verwendet wird. Nachdem die Antimonverbindungen übergegangen sind, destilliert dann bei weiterem Erhitzen das Anhydrid der entstandenen Tetrachlorphtalsäure. Wir haben

---

[1] *B.* 9. 1788. — [2] *Ann.* 169. 344. — [3] *Ann.* 225. 199. — [4] *Ann.* 182. 102.
[5] *D. R.-P.* 32564.

aber Seite 339 bereits ein neueres Patent kennen gelernt, welchem zufolge sich die Darstellung der Tetrachlorphtalsäure bequemer gestaltet.

Eisen, Eisenchlorid.

Willgerodt und Salzmann[1] chlorierten Parabromtoluol in Gegenwart metallischen Eisens. Bald nach Beginn des Chloreinleitens tritt erhebliche Temperaturerhöhung ein, unter deren Einflufs das p-Bromtoluol schmilzt; schliefslich wird es notwendig etwas zu kühlen. Ergiebt die Wägung eine genügende Chlorzunahme, so sistiert man den Prozefs. Das durch gelöste Eisenverbindungen braun gefärbte Chlorierungsprodukt schüttelt man zu seiner Reinigung mit verdünnter Natronlauge und wäscht es hernach mit Wasser. Bei der fraktionierten Destillation der entwässerten farblosen Flüssigkeit geht der gröfste Teil derselben zwischen 210—220° über, und ist ein Gemisch der beiden nach der Theorie vorauszusehenden Monochlorparabromtoluole.

Mit der Anwendung des an sich ausgezeichnet wirksamen Eisenchlorids als Chlorüberträger ist der Nachteil verbunden, dafs es schiefslich infolge von Nebenzersetzungen oft erhebliche Rückstände und dadurch schlechtere Ausbeuten veranlafst. Doch läfst sich dieser Übelstand durch Anwendung trockener Materialien fast ganz vermeiden. Seeligs[2] Versuche haben in dieser Beziehung folgendes ergeben. Je sorgfältiger man die Feuchtigkeit ausschliefst, mit um so geringeren Mengen des Chlorüberträgers kann man auskommen. Im allgemeinen wird schon der Zusatz von 1% sublimiertem Eisenchlorid genügen. Je weniger Eisenchlorid vorhanden ist, um so weniger Anstand braucht man an dem direkten Abdestillieren des Chlorierungsproduktes von dem Chlorüberträger zu nehmen, wenn auch nie ganz zu vermeiden ist, dafs das Metallchlorid hierbei zur Bildung von Kondensationsprodukten Veranlassung giebt.

Sollte diese Kondensationswirkung sich als zu störend für die Ausbeute erweisen, so wird man das Eisenchlorid aus dem fertig chlorierten Produkt durch Wasserzusatz entfernen u. s. w., bevor man zur Destillation des Chlorkörpers schreitet, wie es folgender Fall zeigt.

In 75 g Nitrobenzol, dessen Unangreifbarkeit durch Chlor allein wir bereits kennen, wurden von Page[3] 9,56 g wasserfreies Eisenchlorid eingetragen, was nach neueren Erfahrungen also überreichlich ist, und bei 100° ein langsamer Chlorstrom durchgeleitet; die erreichte Gewichtszunahme betrug 82,57 g. Es hatte sich hauptsächlich Tetrachlornitrobenzol gebildet. Wurde das Einleiten bei noch höherer Temperatur fortgesetzt, so ging es in Perchlorbenzol C_6Cl_6 über. Nach dem Auswaschen mit Wasser ward dieses durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff rein erhalten.

Die Prozentverhältnisse, die sich in der Technik als vorteilhaft erwiesen haben, ersehen wir aus folgendem.

Zur Herstellung der p-Chlor-m-Oxybenzoesäure verfährt man nach Merck[4] so, dafs man 138 kg m-Oxybenzoesäure in der drei- bis vierfachen Menge Schwefelkohlenstoff suspendiert und dann unter Rühren 75 kg Chlor einleitet.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 39. 465. — [2] *Ann.* 237. 132 u. 179. — [3] *Ann.* 225. 199.
[4] *D. R.-P.* 74493.

Zweckmäfsig setzt man der Masse 0,5 kg Eisenchlorür zu, welches die Chlorierung wesentlich beschleunigt. Durch Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wird die Chloroxybenzoesäure direkt rein erhalten. Sie läfst sich aus 2 Teilen heifsem Wasser umkrystallisieren, aus dem sie in weifsen Nadeln anschiefst.

30 kg Orthonitrotoluol,[1] $C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2}$, in welchem 1,5 kg sublimiertes Eisenchlorid gelöst sind, werden im Wasserbade vorgewärmt. Man leitet jetzt rasch einen trockenen Chlorstrom hindurch, bis die Gewichtszunahme 8,4 kg beträgt, entfernt gelöstes Chlor und Salzsäure durch Einblasen eines Luftstromes, setzt Natronlauge hinzu und bläst das Chlornitrotoluol $C_6H_3\begin{matrix}/CH_3\\-NO_2\\\backslash Cl\end{matrix}$ mit Wasserdampf ab.

Jod.

Ein so ausgezeichnetes Mittel das Jod für Chlorübertragungen einerseits ist, so hat es andererseits den Nachteil, dafs sich in seiner Gegenwart immer gleichzeitig ein wenig jodierte Verbindungen bilden.

Kade[2] verfuhr so, dafs er 30 Teile Dibenzyl mit 0,2 Teil Jod zusammenschmolz und auf den festen Krystallkuchen Chlorgas einwirken liefs. Dieser zerfliefst dadurch sehr bald, und die so erhaltene Flüssigkeit wurde nunmehr fraktioniert destilliert. Anfangs ging ein jodhaltiges Produkt über, hernach erstarrte das Destillat zu Krystallen, die sich als Dichlorbenzyl erwiesen.

Schwefel.

Dafs Schwefel den Eintritt von Chlor in zu substituierende Körper zu erleichtern vermag, zeigen die Beobachtungen von Anger und Behal.[3]

Leitet man Chlor nach ihnen in eine siedende Mischung von Schwefel und Eisessig, so bildet sich hauptsächlich Monochloressigsäure, vermischt mit etwas Acetylchlorid. Da von diesen Experimentatoren aus 800 g Eisessig nach ihrem Verfahren in einem Tage 1 kg Monochloressigsäure gewonnen wurde, ist dies vielleicht die empfehlenswerteste Methode zu ihrer Darstellung im Laboratorium. Von der technischen Darstellung der Chloressigsäure hörten wir S. 328. Siehe auch später die Methode des Chlorierens mittels Schwefeltetrachlorid.

Phosphorpentachlorid.

Phosphorpentachlorid, jenes so ausgezeichnete Chlorierungsmittel, das wir für diesen Zweck sehr bald ausführlich kennen lernen, ist auch, wie Erdmann[4] gefunden hat, ein vortrefflicher Chlorüberträger, was er speziell für die Chlorierungsprodukte des Toluols feststellte. Bei der Überführung von Toluol $C_6H_5.CH_3$ in Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ sind nach ihm 3 Punkte zu beachten, falls nicht die Hauptmenge des eingeleiteten Chlors unverändert den Apparat durchströmen soll. Einmal mufs das Gas absolut trocken und in

---

[1] *D. R.-P.* 82140. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 19. 462. — [3] *B. Par.* 3. 2. 144.
[4] *Ann.* 272. 149.

sehr feiner Verteilung der Flüssigkeit dargeboten werden, dann ist die Reaktion bei hellem Tageslicht auszuführen und endlich mufs ein Chlorüberträger zugesetzt werden. Zwar ist die herrschende Meinung, dafs alle Halogenüberträger beim Toluol den Eintritt des Halogens in den Benzolkern bewirken, doch gilt das sicher nicht für Phosphorpentachlorid als Chlorüberträger auf das Toluol, indem es hier den Chloreintritt in die Seitenkette wesentlich erleichtert. Bei einem Zusatz von auch nur 2—3 $^0/_0$ von ihm verläuft die Chlorierung drei- bis viermal so rasch als ohne ihn.

Zur Darstellung des Orthochlorbenzalchlorids



wurde ein mit 750 g völlig trockenem Orthochlortoluol, das nach SANDMEYER aus o-Toluidin dargestellt war, und 23 g Phosphorpentachlorid beschickter Kolben von $1^1/_2$—2 Liter Inhalt in einem hellen Raume ein wenig in ein Ölbad tauchen gelassen, und so auf 150—180° erhitzt. Alsdann ward ein recht kräftiger trockener Chlorstrom mit Hilfe eines Glasrohrs durchgeleitet, dessen unteres Ende eine mit vielen kleinen Löchern versehene Kugel bildet. Ein nicht zu kleiner Rückflufskühler kondensiert die fortgerissenen Dämpfe, während die entstandene Salzsäure und etwa der Reaktion entgangenes Chlorgas in vorgelegten Apparaten mit Wasser und Natronlauge unschädlich gemacht werden. Wenn das Gewicht des Kolbens um 380—400 g zugenommen hat, unterbricht man die Chlorierung und fraktioniert eine Probe des nur schwach gefärbten Reaktionsproduktes, welches zwischen 226 und 236° übergeht.

Dagegen vermehrten 126 g p-Chlortoluol ohne jeden Zusatz siedend chloriert in 80 Minuten ihr Gewicht nur um 12 g. Als der gleichen Menge aber 3 g Phosphenpentachlorid zugesetzt waren, nahm sie in gleicher Zeit um 54 g an Gewicht zu, und lieferte bei der Fraktionierung 154 g p-Chlorbenzalchlorid. Auch 2.4 Dichlortoluol absorbierte nach dem Zusatz von Phosphenpentachlorid in der gleichen Zeit dreimal so viel Chlor als vorher ohne ihn.

Zinkchlorid. Zinn.

MÜLLER[1] empfiehlt 50—60 Teile Chlorzink zu nehmen, sie mit 100 Teilen Benzaldehyd gleichmäfsig zu mischen, und in die Mischung Chlor zu leiten, bis das Gewicht um 32 Teile zugenommen hat. Falls nicht von selbst während der Reaktion völlige Verflüssigung eintritt, erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade. Nach beendeter Gewichtszunahme wird in Wasser gegossen, und der m-Chlorbenzaldehyd durch Fraktionierung gereinigt. In Rücksicht auf die so stark kondensierende Wirkung des Chlorzinks wird gerade bei Aldehyden das Chlorzink wenig angebracht sein.

PETRICOU[2] erwärmte 400 ccm Benzol nach Zugabe von 90 g granuliertem Zinn am Rückflufskühler unter Durchleiten eines Chlorstromes. Nach

---

[1] *D. R.-P.* 33064. — [2] *B. Par.* 3. 3. 189.

36 Stunden hatte sich Dichlorbenzol, nach 86 Stunden Tetrachlorbenzol gebildet. Die Bequemlichkeit, mit der sich das Chlormetall aus dem Reaktionsgemisch mit Wasser auswaschen läfst, wird wohl durch die Länge des Prozesses mehr als illusorisch.

Weitere Chlorierungsmittel.

Aufser dem Chlor selbst dienen also noch zu Chlorierungen:

Acetylchlorid, Antimonpentachlorid.
Chlorigsäureanhydrid, Chlorkalk und unterchlorige Säure, Chromoxychlorid, Cyanurchlorid.
Kupferchlorür, (Kupferpulver).
Phosgen, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid.
Salzsäure, Schwefelchlorür, Schwefeltetrachlorid, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid.
Thionylchlorid.

Schliefslich läfst sich auch Chlor in manchen Fällen gegen Brom und Jod anderer Verbindungen austauschen.

Acetylchlorid.

Die Verwendung des Acetylchlorids für Acetylierungszwecke läfst es nicht unangebracht erscheinen darauf hinzuweisen, dafs es auch chlorierend wirken kann. Wenigstens erhielt Becker[1] bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Azobenzol hauptsächlich p-Dichlorazobenzol und p-Chloracetanilid, als er die Körper bei 160° im Einschlufsrohr 4 Stunden aufeinander wirken liefs.

Bredt[2] fand, dafs, wenn man Lävulinsäure mit einem Überschufs von Acetylchlorid (2 Mol.) versetzt, eine so heftige Reaktion eintritt, dafs man sie durch Kühlung mäfsigen mufs. Nachdem bei der Destillation im Vakuum das überschüssige Acetylchlorid und die Essigsäure verdampft waren, ging der Rest unter 15 mm Druck bei 80° über, und erwies sich als Lävulinsäurechlorid.

Antimonpentachlorid.

Nachdem wir das Antimonpentachlorid im vorangehenden Abschnitt als Chlorüberträger kennen gelernt haben, kommen wir nunmehr zu ihm als Chlorierungsmittel.

Noch wirksamer als für sich allein scheint es hierbei nach einem Jodzusatz zu wirken.

Meyer und Müller[3] gaben zu 50 g Äthylidenchlorid vorsichtig unter Umschütteln 150 g Antimonpentachlorid. Schon bei gelindem Erwärmen am Rückflufskühler entweichen Ströme von Salzsäure, deren Entwickelung nach einigen Stunden aufhört. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und mit

---

[1] *B.* 20. 2007. — [2] *Ann.* 256. 334. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 46. 170.

Wasserdampf destilliert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird fraktioniert und Trichloräthan erhalten

$$CH_3—CHCl_2 + SbCl_5 = CH_2Cl—CHCl_2 + HCl + SbCl_3.$$

Beilstein[1] erhitzte 1 Teil p-Chlorbenzoesäure mit 7,5 Teilen von ihm einige Stunden auf 200°. Den Röhreninhalt befreite er durch konzentrierte Salzsäure vom Antimon, löste die Säure in Ammoniak, verdunstete zur Trockene und kam so schliefslich durch erneuten Säurezusatz zur Dichlorbenzoesäure.

Diehl[2] fand, dafs, wenn man Dichlorantrachinon mit der sechsfachen Gewichtsmenge Antimonpentachlorid auf 200—220° erhitzt, es in Tetrachloranthrachinon $C_{14}H_4Cl_4O_2$, allerdings unter bereits beginnender Verkohlung, übergeht. Den neuen Körper reinigte er durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

Zetter[3] fand, dafs, während durch Einwirkung von Chlorgas greifbare Chlorderivate aus Phenanthren nicht zu erhalten sind, man durch Vermischen von trockenem Phenanthren mit Antimonpentachlorid in der Kälte (welches man wegen der heftigen Einwirkung langsam zu dem auf dem Boden eines Kölbchens verteilten Kohlenwasserstoff tropfen läfst) zum Tetrachlorid $C_{14}H_6Cl_4$ gelangt.

Barral[4] hat Hexachlorphenol aus Phenol derart dargestellt, dafs er 500 g von ihm in einer tubulierten Retorte von 1,5 Liter Inhalt mit trockenem Chlorgase behandelte und den austretenden Chlorwasserstoff, um den Fortschritt des Prozesses beurteilen zu können, in Wasser auffing. Wenn das Chlor bei 90—100° nicht mehr vollständig absorbiert wird, d. h. wenn das Phenol fast ganz in Trichlorphenol verwandelt ist, fügt man 25 g Antimonpentachlorid hinzu und fährt mit dem Einleiten von Chlor fort, während man die Temperatur langsam auf 125—130° steigert. Die zuvor flüssige Masse wird allmählich fest, indem sich Pentachlorphenol bildet, und das Chlor vermag nicht mehr durch die Masse zu dringen. Man zieht die Zuleitungsröhre allmählich in die Höhe und läfst zuletzt das Gas nur noch gegen die Oberfläche ausströmen. Nach Verlauf einiger Stunden hat sich eine geringe Menge flüssigen Hexachlorphenols gebildet, in welches man die Röhre wieder hineinsenkt, immer tiefer, je mehr die Verflüssigung fortschreitet. Der Versuch ist beendet, sobald der Retorteninhalt 1106 g an Gewicht zugenommen hat. Die nach dem Erkalten sehr harte, krystallinische, braungefärbte Masse wird drei oder vier Tage sich selbst überlassen, dann pulverisiert und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Nachdem sie vollkommen trocken geworden, wird sie auf dem kochenden Wasserbade in dem dritten Teil ihres Gewichtes Ligroïn gelöst und warm filtriert. Aus der Lösung scheidet sich eine gelbe Krystallmasse aus, die man durch zweimalige Krystallisation aus Benzol und eine dritte aus Petroläther rein erhält. Ihr Schmelzpunkt ist dann 107°. Die Ausbeute beträgt 80% der theoretischen. Barral bezeichnet die Verbindung als α-Hexachlorphenol zur Unterscheidung von der bei 46° schmelzenden Modifikation.

Von Merz und Weith[5] ist schon früher dieses Pentachlorid zum Perchlorieren, d. h. zur Gewinnung solcher Chlorierungsstufen, bei denen alle

---

[1] *Ann.* 179. 284. — [2] *B.* 11. 180. — [3] *B.* 11. 167. — [4] *B.* 28. R. 64.
[5] *B.* 16. 2870.

doppelten Bindungen des Ausgangsmaterials durch einfache ersetzt sind, verwendet worden. Der zu untersuchende Körper wurde für gewöhnlich mit sehr viel überschüssiger Antimonverbindung versetzt, im Einschlufsrohr, wenn nötig, bis 350° erhitzt, und dies so lange fortgeführt, bis gar keine Chlorwasserstoffentwickelung mehr zu bemerken war. War die Einwirkung des Chlorids im Anfang zu heftig, so wurde der Körper zuerst mit gasförmigem Chlor behandelt. Vom Phenanthrenchinon kamen sie so zum Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$; Dibenzyl lieferte Perchlorbenzol und Perchloräthan, β-Naphtonitril Perchlorbenzol u. s. f.

Im Anschlufs daran hat HARTMANN[1] später auch Körper der Fettreihe, Kohlenwasserstoffe, Palmitinsäure, Wachs, der Perchlorierung mittels jodhaltigen Antimonpentachlorids bei 300—450° unterworfen. Schliefslich liefern alle Perchlormethan und Perchlorbenzol, welche Chlorkohlenstoffe man darnach wohl als die Verbrennungsprodukte aller aliphatischen Körper durch Chlor bezeichnen kann.

Wir kommen nun zur Verwendung des Jods neben dem Antimonpentachlorid, mit deren Hilfe schon BEILSTEIN und KUHLBERG[2] zum Pentachlorbenzalchlorid $C_6Cl_5—CHCl_2$ folgender Art gekommen sind. In mit Jod versetztes Benzalchlorid leiteten sie so lange Chlor, als noch Absorption erfolgte. Durch wiederholtes Destillieren und Schütteln mit Natronlauge entfernte sie aus dem erhaltenen Zwischenprodukt jede Spur Jod, gaben dann das drei- bis vierfache an Antimonpentachlorid zu, digerierten mit ihm, und destillierten es schliefslich wieder ab. Was dann zwischen 310—340° übergangen war, enthielt den gesuchten Körper, aber daneben noch zwei andere.

Die Methode kann jedoch eine vorteilhafte Ausgestaltung bei entsprechender Abänderung erfahren, so behandelt man z. B. zur Gewinnung von 2,5-Dichlorbenzaldehyd $C_6H_3\begin{cases}CHO\ (1)\\ Cl\ \ \ (2)\\ Cl\ \ \ (5)\end{cases}$ am besten Benzaldehyd, so wie es im amerikanischen Patent 315932 empfohlen ist, mit Antimonpentachlorid in Gegenwart von Jod. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich nach GNEHM und BÄNZIGER[3] folgender Art.

Eine Lösung von 10 g Jod in 60 g Benzaldehyd läfst man durch einen Scheidetrichter unter Umschütteln oder Rühren in 540 g Antimonpentachlorid mit der Vorsicht einlaufen, dafs hierbei die Temperatur nicht über 60° steigt. Zu starkes Erwärmen begünstigt die Bildung eines Nebenproduktes von nichtaldehydartigem Charakter. Sobald aller Benzaldehyd eingetragen ist, erwärmt man behufs Vollendung der Reaktion so lange auf 104—105°, bis keine Gasentwickelung mehr sichtbar ist. Die Operation dauert einige Stunden. Die entweichenden stark jodhaltigen Dämpfe kondensiert man in einer Vorlage. Das Reaktionsgemisch wird jetzt unter Umrühren langsam in 300 g konz. Salzsäure, die mit 600 g Wasser verdünnt sind, eingegossen und das sich ausscheidende Öl von der Antimonlösung getrennt. Darauf mischt man das Öl mit etwas Natronlauge, von der ein Überschufs wegen der Leichtangreifbarkeit der Aldehyde durch Alkalien zu vermeiden ist, erwärmt und filtriert vom Antimonoxydhydrat ab. Das Filtrat trennt sich in zwei

[1] *B.* 24. 1025. — [2] *Ann.* 156. 306. — [3] *Ann.* 296. 63.

Schichten. Der ölige Teil wird mit 180 g einer 35prozentigen Lösung von Natriumbisulfit und 180 g Wasser in einem Kolben am Rückflufskühler gekocht, und die heifse wässerige Lösung sorgfältig vom ungelösten Öl getrennt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallmagma. Durch fünfmaliges weiteres Auskochen des Öles mit immer verdünnterer Bisulfitlösung erhält man noch mehr von den Krystallen. Sie werden durch Kochen mit der berechneten Menge Salzsäure am Rückflufskühler zersetzt, worauf sich der Aldehyd als fast farbloses Öl abscheidet, das aber noch weiter gereinigt werden mufs.

Chlorige Säure.

Carius[1] erhielt durch Schütteln von wässeriger chloriger Säure mit Benzol die Trichlorphenomalsäure $C_6H_7Cl_3O_5$, zu der man übrigens bequemer kommen soll, wenn man feingepulvertes Kaliumchlorat mit einem Gemenge von Benzol und verdünnter Schwefelsäure zusammenschüttelt. Nach Carius soll hierbei die Chlorsäure sogleich zu chloriger Säure reduziert werden. Hermann[2] hat dann die Einwirkung von Chlorigsäureanhydrid auf Naphtalin untersucht, und dabei verschiedene Oxydationsprodukte und Chlorderivate erhalten.

Chlorkalk und Unterchlorige Säure. (Substitutions- und Additionsprodukte.)

Wie Chlorkalk zum Chlorieren mit Chlor in statu nascendi dienen kann, erfahren wir weiterhin.

Chlorkalk läfst sich auch sonst zum Chlorieren sehr wohl verwenden, aber seine Wirkung namentlich aliphatischen Körpern gegenüber voraus bestimmen zu wollen, ist wohl kaum möglich.

Von Soubeiran[3] wurde schon 1831 bei Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol das Chloroform entdeckt, dessen Bildung unter Einwirkung des gleichen Reagenz auf Aceton Liebig[4] fast zu derselben Zeit konstatierte. Belohoubek[5] hat dann gezeigt, dafs bei dieser Reaktion wohl Äthyl-, aber nicht Methylalkohol es liefert, und Goldberg[6] kam in einer ausführlichen Arbeit über die Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Alkohole zu dem Resultat, dafs das Chlor nie an den Karbinolrest tritt, sondern diesen zu Ameisensäure bezw. Kohlensäure oxydiert. Nach ihm entspricht folgende Gleichung am meisten den Ausbeuteverhältnissen an Chloroform, wie sie im grofsen[7] erzielt werden, — die im Laboratorium erreichbaren bleiben aber weit hinter diesen zurück:

$$4\,C_2H_5OH + 16\,CaOCl_2 = 13\,CaCl_2 + 3\,(HCOO)_2Ca + 8\,H_2O + 2\,CHCl_3.$$

Besonders brauchbar scheinen Chlorkalklösungen zur Gewinnung gechlorter Amide der aliphatischen und aromatischen Reihe zu sein, sei es, dafs

[1] *Ann.* 142. 129. — [2] *Ann.* 151. 81. — [3] *Ann. Ch. Ph.* 2. 48. 131.
[4] *Ann.* 1. 199. — [5] *Ann.* 165. 350. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 24. 114.
[7] *Ch. Z.* 1886. 338.

in ihnen das Chlor in die NH_2-Gruppe oder in den Kern treten, bezw. von der gechlorten NH_2-Gruppe aus in den Kern wandern soll.

So vermischte Tscherniak[1] in einem gröſseren Kolben 100 g salzsaures Äthylamin $NH_2—C_2H_5.HCl$ in Portionen von je 25 g mit 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt war, und destillierte, solange Öltropfen übergingen. Diese wurden nochmals ebenso mit 250 g Chlorkalk behandelt. Das nun erhaltene Destillat ward erst mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge, dann mit Wasser geschüttelt und nach dem Trocknen fraktioniert. In befriedigender Ausbeute war Dichloräthylamin gebildet worden, welchem die Konstitution $CH_3—CH_2—NCl_2$ zukommt.

Bamberger und Renault[2] erhielten, als sie auf dem gleichen Wege Dichlormethylamin darstellten, eine Ausbeute von 85 % des angewandten Methylaminchlorhydrats in Form des gesuchten Körpers.

Die Gewinnung gechlorten Anilins, Benzidins u. s. w. auf diesem Wege ist viel bearbeitet, und hat auch zu technisch verwertbaren Resultaten geführt.

Nach Witt kommt man folgender Art zu gechlorten Anilinderivaten. Man löst Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ (5 Teile) in Eisessig (10 Teile) und Alkohol (10 Teile) unter Erwärmen, verdünnt diese Mischung mit Wasser (100 Teile) und setzt zu der auf 50° erwärmten Lösung langsam unter Umschütteln nach und nach 100 Teile einer kalten 10 % CaO_2Cl_2 enthaltenden Chlorkalklösung. Alsbald scheidet sich ein schneeweiſser aus kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag ab, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus warmer Essigsäure oder aus Alkohol sich als reines Monochloracetanilid erweist.

Löst man aber Acetanilid (5 Teile) in Eisessig (20 Teile), verdünnt mit Wasser (100 Teile), erwärmt die Lösung zum Sieden und fügt nun zu der vom Feuer entfernten Lösung nach und nach Chlorkalklösung von der erwähnten Konzentration (400 Teile) hinzu, so tritt nach Zusatz der ersten 100 Teile ebenfalls eine Fällung ein, welche sich aber schon nach Zusatz der zweiten 100 Teile in die viel kompakteren Krystalle des Dichloracetanilids verwandelt hat. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, falls ihre Temperatur unter 60—70° gesunken sein sollte, wieder auf diesen Grad und fügt die letzte Hälfte der Chlorkalklösung in kleinen Anteilen unter beständigem Schütteln zu. Nach beendeter Operation hat man am Boden ein schweres Öl, welches ein Additionsprodukt Unterchlorigsäuredichloracetanilid ist. Löst man dies in trockenem Äther und entwässert die Lösung durch 2—3stündiges Stehen über Chlorcalcium, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich allmählich unter Abscheidung von schönen Krystallen des in Äther schwer löslichen Dichloracetanilids zersetzt. Will man die letztere Operation vermeiden, so unterbricht man den Chlorkalkzusatz schon, wenn die Masse eine breiige Konsistenz angenommen hat und gelb geworden ist.

Claus und Stapelberg[3] fanden zur Gewinnung von p-Chlor-o-Acettoluid folgende sich an dieses Verfahren anschlieſsende Art zu arbeiten am geeignetsten. Sie lösten 50 g o-Acettoluid $C_6H_4<^{NH.C_2H_3O\ (1)}_{CH_3\ (2)}$ in 100 g Eisessig in der Wärme, und versetzten diese Lösung unter Rühren mit dem doppelten Volum kaltem Wasser, worauf die Masse zu einem feinen Krystallbrei

[1] *B.* 9. 146. — [2] *B.* 28. 1683. — [3] *Ann.* 274. 286.

erstarrte. Hierauf ward unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und lebhaftem Rühren ein Liter 15prozentiger Chlorkalklösung in kleinen Portionen zugegeben und noch etwa $1/_2$ Stunde ruhig stehen gelassen. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages erhält man durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser reines p-Chlor-o-Acettoluid $C_6H_3\begin{cases} NH.C_2H_3O & (1) \\ CH_3 & (2) \\ Cl & (4) \end{cases}$ in einer Ausbeute von 74% der Theorie.

Bender[1] hat schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, dafs, wenn man eine konzentrierte Lösung von Acetanilid in Wasser mit Essigsäure im Überschufs versetzt und so lange konzentrierte Chlorkalklösung zugiebt, als noch ein Niederschlag entsteht, man sogleich farblose Nädelchen erhält, die ein Atom Chlor an Stelle des Wasserstoffs am Stickstoff enthalten, also die Zusammensetzung $C_6H_5.NCl—CO—CH_3$ zeigen. Der Körper geht dann beim Behandeln mit Salzsäure schnell in p-Chloracetanilid $C_6H_4Cl.NH—CO—CH_3$ über. Dieses Verfahren ist nun in folgender Art zum technischen Chlorieren vieler ähnlicher acetylierter Basen verwendbar gemacht worden, bei denen man, ohne dafs hier das Zwischenprodukt isolierbar wäre, sogleich die gechlorte Base erhält.

Man löst z. B. 26,8 kg Diacetbenzidin,[2] um eine möglichst feine wässerige Suspension zu erhalten, bei gewöhnlicher Temperatur in der ungefähr zwei- bis dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure von 90%, und rührt darauf in ungefähr 400 Liter Eiswasser ein. Durch weitere Eiskühlung hält man die Temperatur möglichst bei 0° und läfst unter fortgesetztem Rühren so viel einer 10prozentigen Chlorkalk- oder unterchlorigsauren Natriumlösung einfliefsen, als erforderlich ist, um 4 Mol. wirksames Chlor zu entwickeln.

Zu Anfang der Reaktion tritt intensive Grünfärbung ein, die im weiteren Verlaufe wieder verschwindet, gegen Ende der Reaktion ist der chlorierte Diacetkörper vollständig als krystallinischer, gelbweifser Niederschlag abgeschieden. Man erwärmt zweckmäfsig auf 40° und filtriert. Zur Abspaltung der Acetylgruppe kocht man mit der vierfachen Menge 20prozentiger Salzsäure am Rückflufskühler, bis eine herausgenommene Probe in verdünnter Salzsäure völlig löslich ist, wozu 3 Stunden erforderlich sind. Nach dem Verdünnen mit Wasser salzt man das salzsaure Dichlorbenzidin mit Kochsalz aus. Das Verfahren ist ebenso brauchbar für Tolidin u. s. w.

Das beschriebene Dichlorbenzidin ist verschieden von dem, welches man erhält, wenn man freies Chlor[3] auf in überschüssiger Salzsäure gelöstes Benzidin wirken läfst. Arbeitet man ohne überschüssige Halogenwasserstoffsäure, so erhält man stark gefärbte chlorhaltige Oxydationsprodukte. Also auch hier erweist es sich als gut, die Amidogruppe auf die eine oder andere Weise, wozu hier der Säureüberschufs dient, vor Oxydationswirkung möglichst zu schützen, wie es beim Nitrieren amidierter Körper ja gradezu zur Notwendigkeit wird.

Erhitzt man nach Beilstein[4] Orthochlorbenzoesäure mit Chlorkalklösung zum gelinden Sieden, so bildet sich leicht Dichlorbenzoesäure, aber es ist schwer daneben die Bildung einer dreifach gechlorten Benzoesäure zu vermeiden.

---

[1] *B.* 19. 2273. — [2] *D. R.-P.* 94410. — [3] *B.* 14. 84. — [4] *Ann.* 179. 186.

Das Verfahren giebt sogleich zuverlässigere Resultate, wenn man vorsichtiger arbeitet und die Wirkung der freien zu chlorierenden organischen Säure auf die Chlorkalklösung ausschliefst, also etwa das Natriumsalz derselben als Ausgangsmaterial verwendet.

So löst Rudolph[1] 36 kg β-naphtalinsulfosaures Natrium in 400 kg Wasser und vermischt damit eine 7,5 prozentige Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, die 15 kg dieses Salzes entspricht. Dazu giebt er nach und nach 66 kg Salzsäure vom spez. Gew. 1,085 und läfst das Gemisch einige Stunden stehen. Nach beendigter Chlorierung wird die Masse mit Kochsalz versetzt, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet. Die Fällung, ein Gemenge der Natriumsalze der gebildeten isomeren Chlornaphtalinsulfosäuren, wird abfiltriert, gepresst und getrocknet.

Nach Chandelon[2] reagieren alkalische Hypochlorite auf Phenol schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man mit verdünnten Lösungen (3 prozentiges Phenol) in berechneter Menge arbeitet, bis zur Bildung von Trichlorphenol. Beim Neutralisieren der nach molekularen Verhältnissen vorgenommenen Mischung von Phenol und Natriumhypochlorit (aus Chlorkalk und Soda) durch Salzsäure scheidet sich beispielshalber ein gelbes Öl aus, das sich als o-Chlorphenol erweist. Ausbeute ziemlich erheblich.

Löst man nach Stenhouse[3] 3 g Orcin $C_6H_3 \begin{cases} CH_3\ (1) \\ OH\ (3) \\ OH\ (5) \end{cases}$ in 10 g konz. Salzsäure und giefst die Lösung in 160—180 ccm Chlorkalklösung von 3,5 bis 3,6 % HClO, so ist die Ausbeute an Trichloracetyltrichlormethylkrotonsäure $CCl_3—CO—Cl{=}C(CH_3)_2—CCl_2—COOH$ sehr schlecht, verwendet man dagegen nach Zincke[4] an Stelle der Salzsäure Eisessig, so erreicht sie 90 % der Theorie. Dieses Verhalten eines komplizierteren Phenols in einer angesäuerten Chlorkalklösung soll den Übergang zum Verhalten der freien unterchlorigen Säure bilden.

Die freie unterchlorige Säure finden zum Chlorieren nur in Form von Additionen an ungesättigte Verbindungen Verwendung. Sie läfst sich sogar an ringförmige Körper wie Naphtalin addieren, und führt so von diesem z. B. direkt zu einem gechlorten Alkohol.

Aufserdem sei hervorgehoben, dafs die unterchlorige Säure eine aufserordentlich stark ringspaltende Kraft hat, wofür uns das Verhalten des Orcins soeben ein Beispiel war, dafs sie weiter, ohne chlorierend zu wirken, z. B., wie Zincke[5] ausführlich untersucht hat, β-Naphtochinon in das Lakton der

[β-Naphtochinon: Benzolring mit angelagertem Ring CO, CO, CH, CH] geht über in [Benzolring mit CO——O | CH.OH—CH—COOH]

o-Phenylglycerinkarbonsäure überführt. Die Arbeiten Zinckes auf diesem Gebiete sind sehr umfassende.

---

[1] *D. R.-P.* 101349. — [2] *B.* 16. 1749. — [3] *B.* 6. 575. — [4] *B.* 26. 322.
[5] *B.* 25. 1494.

Lösungen von unterchloriger Säure, wie sie zu Additionen an organischen Verbindungen dienen, stellt man erstens durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser suspendiertes Quecksilberoxyd, zweitens aus Chlorkalk mittels Borsäure dar.

Die erste Methode nimmt bei Reformatzky (*J. pr. Ch.* 2. 40. 395) folgende Gestalt an: Im Abzuge wird aus einem Kolben von ca. 1,5 Liter Inhalt Chlor aus einem Gemisch von $HCl + K_2Cr_2O_7$ entwickelt und durch eine Wasser enthaltende dreihalsige Flasche in einen Kolben von ca. $^1/_2$ Liter Kapazität, welcher 1 Vol. HgO und ca. 5 Vol. Wasser enthält, geleitet. Dieser Kolben wird in ein Gemisch von Wasser und Schnee gestellt und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen versehen. Durch die eine Öffnung geht die Chlor zuführende Röhre bis fast auf seinen Boden, durch die andere eine Glasröhre, welche die Gase in das Abzugsrohr leitet. Erst gegen Ende der Reaktion bedarf es eines zeitweiligen Umschüttelns des Kolbeninhalts. Die Reaktion ist beendigt, sobald das HgO verschwunden ist. Die so erhaltene wässerige Lösung von HClO wird sodann, um die Säure vom $HgCl_2$ zu trennen, der Destillation unterworfen. Während dieser wird die Vorlage ebenfalls mit dem Abzuge verbunden. Selbst gröfsere Quantitäten von HClO sind so leicht darzustellen. Da ein Teil der HClO bei der Destillation sich unter Bildung freien Chlors zersetzt, so erscheint die Entfernung des letzteren von besonderer Wichtigkeit, denn es zeigt sich, dafs man sonst beim Hinzufügen des so erhaltenen Destillates zu einer ungesättigten Verbindung aufser dem Chlorhydrin noch eine Menge anderer Produkte erhält. Zu seiner Entfernung leitet man einfach durch die Lösung so lange einen starken Strom Kohlensäure, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist.

Die zweite Methode liefert eine allerdings stark mit Salzen beladene wässerige Lösung von unterchloriger Säure, ist dafür aber sehr bequem. Bambergers (*Ann.* 288. 81) Ausführung derselben ist folgende: Zum Beispiel 400 g Chlorkalk werden mit 2 Litern 40° warmem Wasser wiederholt durchgeschüttelt und nach eintägigem Stehen im Dunkeln mit 300 g Pottaschelösung versetzt. Nach erneutem mehrstündigem Stehen saugt man auf einer Porzellannutsche ab und giebt zum Filtrat etwa 300 g gepulverte Borsäure, welche sich beim Umschütteln bald fast völlig lösen. Nach einiger Zeit filtriert man von den inzwischen ausgeschiedenen Boraten nochmals ab, und hat nun eine Lösung von unterchloriger Säure.

Die Addition von Unterchlorigsäurehydrat findet nach Carius[1] im allgemeinen an alle organischen Körper statt, welche ihre Elemente noch nicht im Zustande völliger Sättigung enthalten, und zwar können Körper der aliphatischen Reihe für jede H_2, um welche sie sich von der Grenzformel entfernen, 1 Mol. ClHO aufnehmen.

Wie man mit den erwähnten Lösungen von unterchloriger Säure für Chlorationszwecke verfährt, ersieht man aus den folgenden Mitteilungen, an die sich eine Methode des Arbeitens mit unterchloriger Säure in statu nascendi, und eine Mitteilung über eine merkwürdige Reaktion mit wasserfreier unterchloriger Säure schliefsen sollen.

Schlebusch[2] brachte äquivalente Mengen von valeriansaurem Natrium und unterchloriger Säure in wässeriger Lösung zusammen. Er erhielt nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln Monochlorvaleriansäure nebst unverändert gebliebener Valeriansäure

$$C_5H_{10}O_2 + ClHO = C_5H_9ClO_2 + H_2O.$$

Neuhoff[3] erhielt, als er mit einer überschüssigen ziemlich konzentrierten Lösung von unterchloriger Säure, die nicht destilliert war, feingepulvertes Naphtalin häufig durchschüttelte, nach 24 Stunden filtrierte, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entquecksilberte, es dann mit Kochsalz sättigte, und mit Äther ausschüttelte, das Dichlorhydrin $C_{10}H_8(ClOH)_2$, das durch Einwirkung

[1] *Ann.* 140. 317. — [2] *Ann.* 141. 323. — [3] *Ann.* 136. 342.

von alkoholischen Alkalien in den vierwertigen Naphtenalkohol (?) $C_{10}H_8(OH)_4$ überging.

REFORMATOWSKY[1] gofs eine chlorfreie Lösung von unterchloriger Säure in kleinen Portionen in einen geräumigen Kolben, in welchen vorher 20 g Allyldimethylkarbinol mit etwas Eiswasser gebracht waren. Von aufsen wurde der Kolben gleichfalls mit Eiswasser gekühlt. Von der Säure wurde so lange zugegeben, als noch ihr Geruch verschwand, und ihren geringen Überschufs zerstörte er zum Schlufs durch Natriumhyposulfit. Das Filtrat des Reaktionsgemisches wurde mit Äther erschöpft, welcher nach der Verflüchtigung 23 g (statt 30 der Theorie) Monochlorhydrin des Glycerins hinterliefs.

BAMBERGER[2] trug in die aus 400 g Chlorkalk mittels Borsäure, wie oben beschrieben, hergestellte Lösung von unterchloriger Säure 25 g Dihydronaphtalin ein. Schon nach 15 Minuten ist die Chlorhydrinbildung erheblich fortgeschritten, doch filtriert man besser erst

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH\\CH_2-CH\end{cases}(\text{ring}) + Cl.OH = C_6H_4\begin{cases}CH_2-CHCl\\CH_2-CH.OH\end{cases}(\text{ring})$$

nach 24 Stunden das Chlorhydrin ab, von dem aus 100 g Dihydronaphtalin 95—100 g Rohprodukt erhalten werden, das aus Alkohol umzukrystallisieren ist.

Nach BAEYER[3] kommt man zur Orthonitrophenylchlormilchsäure durch unterchlorige Säure in statu nascendi so, dafs man Orthonitrozimtsäure in Natriumkarbonatlösung löst,

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH=CH-COOH} + Cl.OH = C_6H_4{<}^{NO_2}_{CHCl-CH.OH-COOH}$$

und die Lösung in der Kälte mit Chlorgas sättigt, bis dieses im bleibenden Überschufs auftritt. Die nunmehr gebildete o-Nitrophenylchlormilchsäure wird nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert.

SCHÜTZENBERGER[4] hat bei sehr niedriger Temperatur wasserfreie unterchlorige Säure auf Essigsäureanhydrid wirken lassen. Die erhaltene Flüssigkeit hat dieselbe Summenformel, wie die Monochloressigsäure, ist aber in ihren Eigenschaften durchaus von ihr verschieden und wird als essigsaures Chlor bezeichnet.

Chromoxychlorid. Cyanurchlorid.

WÖHLER[5] erhielt beim Einleiten von Äthylengas in Chromoxychlorid Äthylenchlorid.

Cyanurchlorid liefert, wenn es mit den Natriumsalzen von Säuren mehrere

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 40. 400. — [2] *Ann.* 288. 81. — [3] *D. R.-P.* 11857.
[4] *Cr.* 52. 135. — [5] *Poggend. Ann.* 13. 297.

Stunden im Einschlufsrohr auf 100° erhitzt wird, nach SENIER[1] Säurechloride. Ausbeute beim Natriumacetat nur 22% der Theorie, beim Natriumbenzoat dagegen 88%. Der Verlauf der Reaktion ergiebt sich aus der Gleichung

$$C_3N_3Cl_3 + 3C_6H_5-COONa = C_3N_3O_3Na_3 + 3C_6H_5-CO.Cl.$$

Kupferchlorür. (Kupferpulver.)

Die Einführung des Kupferchlorürs zum Ersatz der Amidogruppen aromatischer Verbindungen durch Chlor rührt von SANDMEYER[2] (siehe auch S. 309) her. Wir werden hier nun gleich zusammenhängend näheres über diese Reaktion mitteilen, also nicht nur das auf das Chlorieren bezügliche.

Diese Reaktion, die so rasch von aufserordentlicher Wichtigkeit geworden ist, verdankt ihre Auffindung durch SANDMEYER einem von ihm ursprünglich zu ganz anderem Zwecke unternommenen Versuch. Bei der Einwirkung von Acetylenkupfer auf Diazobenzolchlorid konstatierte er nämlich reichliche Bildung von Chlorbenzol, dessen Bildung unter diesen Verhältnissen nicht verständlich war. Statt nun auf die Aufklärung dieses Faktums, welches mit seinem beabsichtigten Zwecke nichts zu thun hatte, zu verzichten (wie das die Meisten in solchen Fällen zu thun pflegen), verfolgte er den Vorgang weiter, und es stellte sich heraus, dafs dieser Übergang des Diazobenzolchlorids $C_6H_5-N:N.Cl$ in Chlorbenzol $C_6H_5.Cl$ hier nur der Anwesenheit des durch den Einflufs des Diazobenzolchlorids auf das Acetylenkupfer sich bildenden Kupferchlorürs zugeschrieben werden konnte. Da doch nun die Amidogruppen der ringförmigen Körper sich leicht diazotieren lassen und so das Kupferchlorür auf diesem Umwege zum Ersatz der Amidogruppen durch Chlor dienen kann, war hier ein neuer Übergang von einer Körperklasse zur anderen aufgefunden. Nachdem sich dann weiter herausgestellt hat, dafs nicht nur das Chlor des Kupferchlorürs, sondern auch andere Cuproverbindungen wie Kupferbromür, Kupfercyanür u. s. w. ihr am Kupfer sitzendes Atom oder ihren an ihm sitzenden Atomkomplex gegen die Diazogruppe (und damit auf einem Umwege gegen jede Nitrogruppe, die dazu erst in die Amidogruppe übergeführt wird), austauschen, war der volle Wert der SANDMEYERschen Reaktion offenbar geworden.

Eine der ersten Anwendungen seiner Methode machte SANDMEYER zur Überführung von Anilin $C_6H_5.NH_2$ in Chlorbenzol $C_6H_5.Cl$. Dazu mufste also das Anilin als Durchgangsstadium diazotiert werden. So löste er denn 30 g Anilin zum Zwecke der Diazotierung in 67 g Salzsäure (spez. Gewicht 1,17), die mit 200 ccm Wasser verdünnt war. Hierzu setzte er allmählich unter Kühlung 23 g Natriumnitrit, gelöst in 60 ccm Wasser, und liefs diese Mischung aus einem Scheidetrichter zu einer 10prozentigen Kupferchlorürlösung in Salzsäure zutropfen, die fast bis zum Kochen erhitzt war. Jeder Tropfen der Diazobenzollösung erzeugte beim Zusammentreffen mit der Kupferlösung für einen Augenblick einen gelben Niederschlag, der sich aber sogleich

[1] *B.* 19. 310. — [2] *B.* 17. 1633.

unter Stickstoffentwickelung und Abgabe von Öl zersetzte. Durch nachherige Destillation mit Wasserdampf erhielt er so aus dem Anilin 26 g Chlorbenzol.

Es sind dann zahlreiche Vorschriften zur Herstellung einer möglichst geeigneten Kupferchlorürlösung gegeben worden. So empfiehlt ERDMANN[1] in einem 4 Liter fassenden Kolben 440 g krystallisiertes Kupferchlorid mit 210 g Kupferdrehspänen, 1840 ccm roher Salzsäure und 370 ccm Wasser zu erhitzen, bis die anfangs dunkelschwarzgrüne Flüssigkeit ganz hell geworden ist.

Nach FEITLER[2] bereitet man die Kupferchlorürlösung für die „SANDMEYERsche Reaktion“ am besten so: 250 Teile $CuSO_4 + 5H_2O$, 120 Teile Kochsalz und 500 Teile Wasser werden zum Sieden erhitzt, dann 1000 Teile konzentrierte HCl und 130 Teile Cu in Form von Spänen oder kleinen Stücken zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Stopfen bis zur Entfärbung erhitzt. Die vom übrigen Kupfer und Bodensatz in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte gewogene Flasche abgezogene Lösung wird mit konzentrierter HCl versetzt, bis alles zusammen 2036 Teile ausmacht. Die Lösung enthält dann ca. 10 % Kupferchlorür und ist in einer verschlossenen Flasche, deren Luft durch Kohlensäure verdrängt war, sehr lange haltbar.

Auch weist ERDMANN darauf hin, dafs es von der Beständigkeit der Diazoverbindung abhängt, ob man bei niederer oder höherer Temperatur arbeiten darf. Im allgemeinen wird es sich aber, glaube ich, empfehlen, bei recht niedriger Temperatur zu arbeiten.

Um vom Metanitrobenzaldehyd zum Metachlorbenzaldehyd zu gelangen, soll man so arbeiten. 50 Teile Metanitrobenzaldehyd[3] werden mit einer Lösung von 225 Teilen Zinnchlorür in 300 ccm rauchender Salzsäure reduziert. Aus der Reaktionsmasse wird man wohl zuerst das Zinn durch Zink ausfällen, was im Patent nicht angegeben ist, wofür wir aber die allgemein gültigen Gründe im Abschnitt Diazotieren finden. Die das Reduktionsprodukt enthaltende Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit wenig Wasser auf 0^0 abgekühlt, und mit einer Auflösung von 23 Teilen Natriumnitrit in 90 Teile Wasser langsam versetzt. Die so erhaltene Lösung des Diazochlorids $C_6H_4<^{CHO}_{N=N.Cl}$ läfst man zu einer siedenden Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure fliefsen, und destilliert nach beendeter Operation den Metachlorbenzaldehyd mit Wasserdampf über. Dieses Verfahren hat gewifs, wenn wirklich kein Zink zur Verwendung kam und bei hoher Temperatur gearbeitet wurde, infolge sich bildender harziger Nebenprodukte niemals zufriedenstellende Resultate gegeben.

GATTERMANN[4] fand dann bei einem Versuche, 2 Mol. Diazobenzolchlorid durch Einwirkung von Metallen zu Diphenyl zu kondensieren, dafs Kupferpulver schon bei 0^0 sehr lebhaft auf diese Diazoverbindung einwirkte, aber statt des Diphenyls entstand auch hier Chlorbenzol. Im Verfolg der Beobachtung zeigte es sich, dafs auch in gleicher Weise auf diesem Wege die Amidogruppe des Anilins und seiner Homologen durch Brom, Cyan, sowie

---

[1] *Ann.* 275. 145. — [2] *Z. P.* 4. 68. — [3] *D. R.-P.* 31842.
[4] *B.* 23. 1218.

durch die Nitro- und Rhodangruppe ersetzt werden kann. Später wurde dann gefunden, dafs sogar die Gruppe SO_2H auf diesem Wege mittels schwefliger Säure an die Stelle der Diazogruppe gebracht werden kann. Damit sind denn nun die Sulfinsäuren so bequem zugängig, dafs ihre Oxydation zu Sulfosäuren ein Weg zur Darstellung der letzteren so wichtigen Verbindungen geworden ist, wie wir im Kapitel „Sulfieren" sehen werden. Kurzum wir bekommen hiermit einen Einblick in die Wichtigkeit der Sandmeyerschen Reaktion in ihrer glücklichen Abänderung durch Gattermann, die meist bessere Ausbeuten als das ursprüngliche Verfahren giebt, wofür auch technische Angaben, die wir gleich kennen lernen, vorliegen.

Die Gattermannsche Reaktion bietet vor der Sandmeyerschen noch den grofsen Vorteil, dafs, da sie in der Kälte verläuft, das Erhitzen gröfserer Flüssigkeitsmengen vermieden wird. Auch gestalten sich infolge der niedrigen Temperatur, wie bei so vielen Reaktionen die Ausbeuten zum Teil günstiger, und während es nach Sandmeyer notwendig ist, zunächst das Kupferoxydulsalz der Säure, deren Rest man einführen will, darzustellen, ist nicht einmal dies nach der Gattermannschen Methode erforderlich.

Das zur Zersetzung der Diazokörper nötige Kupferpulver erhält man durch Einwirkung von Zinkstaub auf Kupfersulfat. Eine kalt gesättigte Lösung von letzterem wird in einer Porzellanschale mit Zinkstaub, welchen man, um sein Zusammenballen zu vermeiden, durch ein feines Sieb unter fortwährendem Umrühren einträgt, versetzt. Mit der Zugabe hört man auf, wenn die Lösung, die sich dabei bis 80° erwärmt, noch eben schwach blau erscheint. Das so erhaltene Kupferpulver, welches äufserst fein verteilt ist, setzt sich als schwere dunkelrote Schicht auf dem Boden der Schale ab. Nachdem man es durch Dekantieren möglichst ausgewaschen hat, übergiefst man es zur Entfernung von Spuren Zink, die ihm beigemischt sind, wiederum mit Wasser und fügt unter Umrühren so lange verdünnte Salzsäure zu, als noch Aufbrausen stattfindet. Hierauf wird nochmals dekantiert und es schliefslich an der Saugpumpe bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit, auch schon im halbtrockenen Zustande, ist es erforderlich, es als feuchte Paste in einem gut schliefsenden Gefäfse aufzubewahren.

Zur Überführung von Anilin mit seiner Hilfe in Chlorbenzol wurden zu einer Mischung von 300 g konzentrierter Salzsäure (40 %) und 150 ccm Wasser 31 g Anilin (1/3 Mol.) hinzugefügt. Vollständige Lösung tritt nicht ein, aber ohne Rücksicht darauf wurde, nachdem das Gemisch durch hineingeworfenes Eis auf 0° abgekühlt war, durch eine gesättigte wässerige Lösung von 23 g Natriumnitrit, die in nicht zu langsamem Tempo unter starkem Rühren zufliefsen gelassen wurde, die Diazotierung bewirkt.

Die so erhaltene Diazolösung wird dann allmählich mit 40 g des feuchten Kupferpulvers ebenfalls unter fortwährendem Rühren versetzt. Sogleich beginnt die Stickstoffentwickelung. Im Laufe einer halben Stunde ist die Reaktion beendet, was man daran erkennt, dafs das Kupferpulver, welches infolge der Gasentwickelung während der Umsetzung teilweise oben schwimmt, nunmehr, mit dem öligen Chlorbenzol durchsetzt, am Boden liegt. Nach dem Abgiefsen des gröfsten Teiles des überstehenden Wassers bläst man das Chlorbenzol mit Dampf ab. Durch Anwendung von weniger Salzsäure oder Kupferpulver wird die Ausbeute beeinträchtigt.

Ausbeute an o-Chlortoluol aus o-Toluidin 66,3 % (SANDMEYER 31,5 %), an β-Chlornaphtalin aus β-Naphtylamin 30 %, an p-Chlornitrobenzol aus p-Nitroanilin 70 % der Theorie.

Um vom Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan[1]

$$H-C\begin{cases} C_6H_4.N.(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.N.(C_2H_5)_2 \end{cases}$$

zum Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethan zu kommen, werden 40,1 kg des ersteren in 100 kg Salzsäure von 30 % HClgehalt und 100 kg Wasser gelöst. Diese Lösung wird auf 0° abgekühlt und mit einer kalten Lösung von 7,2 kg Nitrit von 96,2 % $NaNO_2$gehalt langsam vermischt. Alsdann kann die Überführung der auf diesem Wege diazotierten Verbindung ins Chlorsubstitutionsprodukt nach SANDMEYER) aber mit viel gröſserem Vorteil nach GATTERMANN erfolgen.

Nach SANDMEYER verfährt man so, daſs 20 kg Kupferchlorür in 300 kg konzentrierter Salzsäure gelöst werden. Diese Lösung wird auf 70—80° erwärmt und dann sehr langsam die oben erhaltene Lösung von salzsaurem m-Diazotetraäthyldiamidotriphenylmethan zuflieſsen gelassen, wobei eine stürmische Stickstoffentwickelung stattfindet. Nach beendigter Reaktion filtriert man von dem ausgeschiedenen Kupferchlorür ab. Aus dem Filtrat kann das Kupfer mit Schwefelwasserstoff entfernt und dann die m-Chlorleukobase mit Alkali gefällt werden. Oder die Lösung wird, um die Säure abzustumpfen, mit etwas Alkali vermischt und hierauf die Leukobase durch Zusatz von Kochsalz als Chlorhydrat gefällt.

Nach GATTERMANN arbeitet man so, daſs man die kalte Lösung von salzsaurem m-Diazotetraäthyldiamidotriphenylmethan sehr langsam und unter gutem Rühren mit einer Paste von molekularem Kupfer vermischt, deren Gewicht einem Trockengehalt von 4 kg Kupfer entspricht. Es erfolgt eine stürmische Stickstoffentwickelung. Der Zusatz von Kupfer muſs deshalb sehr langsam geschehen. Nach beendigter Reaktion wird von dem aus Kupfer und Kupferchlorür bestehenden Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird zur Abstumpfung der Säure mit etwas Natronlauge versetzt, und aus der noch sauren Lösung das Chlorhydrat der m-Chlorleukobase

$$H-C\begin{cases} C_6H_4.N.(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4.Cl \\ C_6H_4.N.(C_2H_5)_2 \end{cases}$$

ausgesalzen. Dieses wird in Wasser gelöst, und mit Natronlauge die freie Base gefällt.

ANGELI[2] benutzt an Stelle der SANDMEYERschen Lösungen oder des Kupferpulvers Kupfersulfatlösungen, die er mit der nötigen Menge an der betreffenden Halogenwasserstoffsäure u. s. w. und an Natriumhypophosphit versetzt. Seine Versuche ergaben, daſs die Anwendung seiner Methode zur Gewinnung von Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrobenzol aus Anilin sich sehr bequem gestaltet und recht gute Ausbeuten giebt.

---

[1] *D. R.-P.* 55621. — [2] *B.* 24. *R.* 952.

Phosgen.

Kempe[1] fand schon, dafs, wenn auch Phosgen bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Essigsäure wirkt, diese doch im Einschlufsrohr bei 110 bis 120° von ihm in Acetylchlorid übergeführt wird.

$$CH_3-COOH + CO.Cl_2 = CH_3-COCl + CO_2 + HCl.$$

Als er es auf Benzaldehyd im Rohr bei 120° wirken liefs, bekam er Benzalchlorid

$$C_6H_5-COH + COCl_2 = C_6H_5-CHCl_2 + CO_2,$$

kurzum seine Wirkung erinnert an die des Phosphorpentachlorids.

Dieses wurde Veranlassung, die Brauchbarkeit des Phosgens zum Einführen von Chlor auch in sonstige Verbindungen zu untersuchen, und führte zu dem Resultat, dafs Chlorkohlenoxyd zur direkten Gewinnung von Säurechloriden z. B. aus tertiären Basen, wie Dimethylanilin oder Diäthylanilin dienen kann, wie sich aus folgender Gleichung ergiebt, aus der wir ersehen, dafs hierbei die Chlorierung durch Umsetzung erfolgt

$$C_6H_5N(CH_3)_2 \text{ (H in para)} + COCl_2 = (CH_3)_2N-C_6H_4-COCl + HCl.$$

Zum Zwecke dieser Reaktion werden die tertiären Basen[2] in einem mit Rührwerk versehenen Kessel bis zu ca. $^1/_5$ ihres Gewichts unter Abkühlung mit Chlorkohlenoxyd gesättigt, und hierauf so lange bei gewöhnlicher Temperatur (20°) digeriert, bis aller Geruch nach Chlorkohlenoxyd verschwunden ist. Alsdann versetzt man, wenn man direkt die freie Säure aus ihrem Chlorid gewinnen will, die Schmelze mit Wasser, macht alkalisch, treibt das überschüssige Dimethylanilin über, und fällt aus der Flüssigkeit mit Essigsäure die Dimethylamidobenzoesäure aus. Aber die Beimengungen von salzsaurem Dimethylanilin und freiem Dimethylanilin sind in vielen Fällen der direkten Weiterverwendung des Chlorids nicht hinderlich. Wie die meisten Säurechloride reagieren nämlich auch die der Dialkylamidobenzoesäuren leicht, d. h. ohne weitere Hilfsmittel, auf primäre und sekundäre Basen, während sie mit tertiären Basen nur schwierig, d. h. bei erhöhter Temperatur oder nur in Gegenwart von Kondensationsmitteln Verbindungen eingehen. (Aus diesem Grunde ist daher im vorliegenden Falle, wo Säurechlorid neben tertiärer Base vorhanden ist, ein nennenswertes Fortschreiten der Reaktion im Sinne einer Ketonbildung nicht zu erwarten.) Siehe auch im Kapitel „Kondensation" weiteres über das Phosgen, sowie namentlich weiterhin beim Sulfuryloxychlorid.

Phosphoroxychlorid.

Das Phosphoroxychlorid, welches meist als Nebenprodukt bei der Säurechloriddarstellung mit PCl_5 erhalten wird, und auch nach Odling[3] durch

[1] *J. pr. Ch.* 2. 1. 412. — [2] *D. R.-P.* 44238.
[3] *A manual of chemistry* 1. 287.

direkte Vereinigung von Sauerstoff und Phosphortrichlorid beim Siedepunkt des letzteren dargestellt werden kann, dient zur Gewinnung von Chloriden aus Alkoholen

$$3(C_2H_5[OH]) + POCl_3 = 3C_2H_5Cl + PO_4H_3.$$

Auf Säuren wirkt es nicht, wohl aber auf deren Natriumsalze. Zuerst haben es Gerhardt und Chiozza[1] für diesen Zweck benutzt. Nach den Untersuchungen Geuthers[2] verläuft die Reaktion so, daſs sich dabei metaphosphorsaures Natrium bildet. Bei der Einwirkung auf Natriumsalze von Säuren mag es öfters dem Phosphorpentachlorid vorzuziehen sein, weil es weniger heftig auf etwaige in diesen vorhandene empfindliche Nebengruppen wirkt. Man begegnet ihm bis jetzt mehr in der Patent- als in der wissenschaftlichen Litteratur.

$$2CH_3{-}COONa + POCl_3 = 2CH_3{-}CO.Cl + NaCl + NaPO_3.$$

Man arbeitet etwa derart, daſs man das Phosphoroxychlorid auf das in einem Kolben mit Rückfluſskühler befindliche fein gepulverte Natriumsalz flieſsen läſst und nach eingetretener Reaktion noch eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt, oder man wendet Lösungsmittel an.

Rügheimer und Hoffmann[3] verfuhren, als sie von der Äthylmalonsäure $CH_2{<}{COOH \atop COO.C_2H_5}$ zu deren Anilid $CH_2{<}{CO.NH.C_6H_5 \atop COO.C_2H_5}$ kommen wollten, z. B. folgender Art. Sie übergossen 2 Teile scharf getrocknetes äthylmalonsaures Kalium mit wasserfreiem Benzol, und lieſsen unter guter Kühlung nach und nach 1 Teil in Benzol gelöstes Phosphoroxychlorid hinzutreten. Die Reaktion wurde sodann durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Zu dem so erhaltenen Produkt lieſsen sie bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls mit Benzol verdünntes Anilin tropfen. Nach 24stündigem Stehen wurde vom Ausgeschiedenen abfiltriert, das nach dem Umkrystallisieren sich als das gesuchte Anilid erwies. Sie haben also das Chlorid der Äthylmalonsäure gar nicht erst rein dargestellt, was sich beim Arbeiten mit Säurechloriden, die nur als Durchgangsstadium dienen, sehr oft empfiehlt, siehe z. B. die Mitteilungen über Säurechloride im Kapitel „Esterdarstellung".

In neuerer Zeit ist es auch von Gabriel[4] benutzt worden, um aus dem Homo-o-phtalimid

```
             H
             C
      HC/        \C—CH2—CO
        |         |      |     ,
      HC\        /C—CO——NH
             C
             H
```

welches Kohlenstoff und Stickstoff in der dem Isochinolin eigentümlichen Anordnung enthält, den Sauerstoff unter gleichzeitiger Chloreinführung zu entfernen. Durch dreistündiges Erhitzen des Einschluſsrohres auf 150—170°, das mit 8 g des Imids und 24 g Phosphoroxychlorid beschickt war, war das Imid in Dichlorisochinolin

---

[1] *Cr.* 36. 655. — [2] *Ann.* 123. 114. — [3] *B.* 17. 739. — [4] *B.* 19. 1655.

```
      H     H
      C     C
  HC//  \C/  \\CCl
  |      ||     |
  HC\\  /C\  //N
      C     C
      H     Cl
```

übergegangen, welches sich, als der Rohrinhalt in das fünffache Volum Alkohol gegossen wurde, in Krystallen abschied. Die Methode hat in ähnlichen Fällen viel Nachahmung gefunden.

Ruhemann[1] erwärmte Iso-p-Xylalphtalimidin mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflufskühler. Durch Zugabe von Alkohol zur klaren gelben Lösung des im überschüssigen Phosphoroxychlorid gebildeten Chlorkörpers erfolgte Zerstörung des Oxychlorids und Abscheidung einer krystallinischen Substanz, welche eine weitere Zugabe von Wasser noch vermehrte. Es war auf diesem Wege α-Chlor-β-p-Tolylisochinolin entstanden.

```
      H                                                   H     H
      C                                                   C     C
  HC/   \C—CH=C.C7H7                                  HC//  \C/  \\C.C7H7
  |      |     |          war übergegangen in         |      ||     |        .
  HC\   /C—CO—NH                                      HC\\  /C\  //N
      C                                                   C     C
      H                                                   H     Cl
```

So scheint das Phosphoroxychlorid ein ganz allgemein verwendbares Mittel[2] zur Überführung derartiger Ketoverbindungen in sauerstofffreie gechlorte Doppelringe zu sein.

Phosphorpentachlorid.

Das Phosphorpentachlorid verdampft schon weit unter 100°, und sublimiert nach Gibbs und Casselmann[3] zwischen 140 und 160°. Es ist ein allgemein für den Ersatz von Hydroxylgruppen durch Chlor in der aliphatischen und aromatischen Reihe verwendbares Mittel. Von allergröfster Wichtigkeit ist, dafs es nicht nur alkoholische Hydroxyle, sondern auch das Hydroxyl der Karboxylgruppe durch Chlor ersetzt, und so das brauchbarste Mittel zur Überführung der Säuren in Säurechloride bildet.

Ebenso ersetzt es in der Ketongruppe wie Aldehydgruppe das doppelt gebundene Sauerstoffatom durch 2 Atome Chlor.

Auch wollen wir hier gleich auf eine seiner weiteren Eigenschaften hinweisen, die bisher wenig Beachtung gefunden hat, obgleich ihre Kenntnis durchaus nicht neueren Datums ist, die aber, wenn die Beobachtung richtig ist, oft von grofsem Werte sein mag. Nach Colson und Gautier[4] kann man nämlich mittels des Pentachlorids ganz bestimmte Mengen Chlor in

---

[1] *B.* 24. 3975. — [2] *B.* 26. 523. — [3] *J. B.* 1879. 55.
[4] *Cr.* 102. 690.

Homologe des Benzols einführen. Erst, wenn der Wasserstoff der Seitenketten ersetzt ist, tritt hierbei Chlor in den Kern. Man erhitzt zu dem Zweck im Einschlufsrohr auf etwa 200°. Sie erhielten auf diese Art z. B. Hexachlorxylol $C_6H_4(CCl_3)_2$. Siehe auch die Mitteilungen beim Phosphorpentachlorid als Chlorüberträger S. 348.

Cahours[1] hat im Jahre 1846 zuerst es selbst genau und dann seine Einwirkung auf Zimtsäure, Benzaldehyd u. s. w. untersucht, nachdem Dumas und Peligot schon 10 Jahre früher es einmal zur Gewinnung von Cetylchlorid aus Cetylalkohol benutzt hatten. Die Reaktionsfähigkeit der Säurechloride ist, von verschwindenden Ausnahmen (siehe weiterhin) abgesehen, bekanntlich sehr grofs, und so dienen sie oft nur als Zwischenprodukte zwischen der Säure und dem eigentlich aus ihr darzustellenden Körper, wofür wir auf Seite 363 soeben ein Beispiel hatten. In solchen Fällen kann man sich also oft die doch immer mit Verlusten verknüpfte Reindarstellung des Chlorids sparen, und gleich das Rohchlorid weiterverarbeiten, wofür wir im folgenden eine weitere Anzahl Beispiele finden.

Man darf Phosphorpentachlorid nur auf ganz trockne Substanzen wirken lassen, da sonst seine Umsetzung mit dem vorhandenen Wasser zu Phosphoroxychlorid und Salzsäure jeder anderen Reaktion vorangeht

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl.$$

Der Vorgang der Chloridbildung vollzieht sich z. B. bei der Bernsteinsäure nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l}CH_2-COOH\\ |\\ CH_2-COOH\end{array} + 2PCl_5 = \begin{array}{l}CH_2-CO.Cl\\ |\\ CH_2-CO.Cl\end{array} + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Auf diesem Wege ist das Succinylchlorid als erstes Säurechlorid von Gerhardt und Chiozza[2] erhalten worden.

Ganz allgemein kann man mit der Hälfte des Pentachlorids auskommen, wenn man es statt auf die Säure auf deren Anhydrid zur Wirkung bringt. Dieses gilt besonders für die Fälle, wo das Anhydrid bequemer als die Säure selbst zugänglich ist, wie beim Phtalsäureanhydrid. Unsere Gleichung soll sich wieder auf Bernsteinsäureanhydrid beziehen:

$$\left.\begin{array}{l}CH_2-CO\\ |\\ CH_2-CO\end{array}\right\rangle O + PCl_5 = \begin{array}{l}CH_2-CO.Cl\\ |\\ CH_2-CO.Cl\end{array} + POCl_3.$$

Weiter kann man ganz allgemein statt der freien Säuren ihre Alkalisalze oder Ester mit Phosphorpentachlorid behandeln. Dieses wird namentlich von Interesse sein, wenn die freien Säuren sich nur schwer völlig trocknen lassen. Der Verlauf der Reaktion ist hier folgender

$$\begin{array}{l}CH_2-COONa\\ |\\ CH_2-COONa\end{array} + 2PCl_5 = \begin{array}{l}CH_2-CO.Cl\\ |\\ CH_2-CO.Cl\end{array} + 2POCl_3 + 2NaCl \quad \text{und}$$

$$\begin{array}{l}COO.C_2H_5\\ |\\ COO.C_2H_5\end{array} + 2PCl_5 = \begin{array}{l}CO.Cl\\ |\\ CO.Cl\end{array} + 2POCl_3 + 2C_2H_5Cl.$$

---

[1] *Cr.* 22. 846 und 25. 724. — [2] *Cr.* 36. 1050.

Das Arbeiten mit dem Phosphorpentachlorid gestaltet sich nun in der Hauptsache stets so, dafs man zur trocknen Säure, ihrem trocknen Alkalisalz, Ester oder ihrem Anhydrid allmählich das Phosphorpentachlorid zusetzt. Falls die Einwirkung sehr heftig ist, kühlt man, bezw. kühlt man die Säure und das Chlorid, schon bevor man sie zusammengiebt, möglichst stark ab. Als Apparate dienen Kolben oder Retorten, die mit Rückflufskühlern versehen sind. Wie man die Säurechloride rein darstellt, oder ohne vorherige völlige Reinigung weiterverarbeiten kann, finden wir teils im folgenden, teils Seite 373 zusammenhängend mitgeteilt.

So kam FAUCONNIER[1] im Jahre 1892 zum Chlorid der Oxalsäure $C_2O_2Cl_2$, welches andere vor ihm vergeblich darzustellen versucht hatten, nach der auf voriger Seite gegebenen Gleichung, als er in 1 Mol. Oxalsäurediäthylester 2 Mol. Phosphorpentachlorid eintrug, und das Gemisch am Rückflufskühler erhitzte. Bei 125° entwich lebhaft Chloräthyl nebst etwas Salzsäure. Als dann destilliert wurde, ging zwischen 150 und 155° ein Gemisch von Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und Oxalylchlorid über, aus dem mittels fraktionierter Destillation das Oxalylchlorid als eine bei 70° siedende Flüssigkeit, die die typischen Eigenschaften des Säurechlorids in ausgesprochenster Weise zeigt, gewonnen wurde.

Zur Mäfsigung der sehr heftigen Einwirkung des Phosphorpentachlorids verdünnt man es mit oder löst es in

Benzol.
Chloroform.
Petroläther.
Phosphoroxychlorid.

BAUMANN und FRÄNKEL[2] führten den Dimethylgentisinalkohol, dessen Darstellung wir bei den Reduktionen mit Natriumamalgam finden, quantitativ in sein Chlorid, das p-Dimethoxybenzylchlorid, über,

$$C_6H_3\begin{cases} OCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (4) \\ CH_2.OH & (5) \end{cases} + PCl_5 = C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ CH_2Cl \end{cases} + POCl_3 + HCl,$$

indem sie in seine kalte Lösung in Benzol die berechnete Menge von Phosphorpentachlorid eintrugen. In kurzer Zeit ist die Einwirkung beendigt Die Benzollösung wird mit kaltem Wasser zur Beseitigung des Phosphoroxychlorids gewaschen, hierauf mit dem gleichen Volum Äther verdünnt, zur Entfernung der letzten Reste von Säuren mit Sodalösung geschüttelt und bei Zimmertemperatur verdunstet, worauf das Chlorid auskrystallisiert.

Nach GRÄBE[3] giefst man 50 g vom Krystallwasser befreite o-Benzoylbenzoesäure $C_6H_5-CO-C_6H_4-COOH$ am besten in geschmolzenem Zustande in 300 ccm thiophenfreies Benzol, und erwärmt etwas, bis sich die Säure gelöst hat. Dann läfst man abkühlen und fügt Phosphorpentachlorid in geringem Überschufs, nämlich 48 statt 46 g zu. Es ist nicht nötig das letztere zu pulvern. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte und das Benzol erhitzt sich allmählich bis zum Sieden. (Er erwärmte dann noch gegen eine

---

[1] *Cr.* 114. 123. — [2] *Z.* 20. 221. — [3] *Ann.* 291. 12.

Stunde auf dem Wasserbade, stellte den Ballon in kaltes Wasser und leitete Ammoniak mittels einer trichterförmig erweiterten Röhre ein, bis es nicht mehr absorbiert wurde. Nach Zugabe von 200 g schwach ammoniakalischem Wasser schwamm das Benzol obenauf, welches das Amid der Säure C_6H_5—CO—C_6H_4—CO—NH_2 gelöst enthielt.)

Baeyer[1] erwärmte 5 g Isatin mit 6—7 g Fünffachchlorphosphor und 8—10 g trockenem Benzol in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen. Nach Beendigung der sehr lebhaften Einwirkung erstarrte das Ganze zu braunen Krystallen von Isatinchlorid C_8H_4ClNO. Ausbeute 4 g anstatt 5,5 g.

Chloroform löst etwa 20% seines Gewichtes an Phosphorpentachlorid. Geigy und Königs[2] lösten z. B. Orthonitrobenzylalkohol in 10 Teilen trockenem Chloroform, trugen dann allmählich unter Abkühlung die berechnete Menge Phosphorpentachlorid ein und zersetzten das gebildete Phosphoroxychlorid durch Zusatz von Wasser. Darauf wurde die Chloroformschicht abgehoben und nach dem Abdestillieren des Chloroforms das Orthonitrobenzylchlorid erhalten.

$$C_6H_4.NO_2.CH_2OH + PCl_5 = C_6H_4.NO_2.CH_2Cl + POCl_3 + HCl.$$

Zur Darstellung von Cinchotinchlorid $C_{19}H_{23}ClN_2$ aus Cinchotin $C_{19}H_{24}N_2O$ werden nach Königs und Hoerlin[3] 1,3 Teil feingepulvertes Phosphorpentachlorid mit trockenem Chloroform übergossen und wird dazu allmählich eine Lösung von 1 Teil einfach salzsaurem Cinchotin in Chloroform hinzugegeben. Man erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflufskühler, bis die anfangs ausgeschiedenen festen Teile völlig ölig geworden sind, und bis eine Probe der durch Alkali abgeschiedenen Base sich klar in wenig Äther löst. Nach dem Erkalten und längerem Stehen verwandelt sich das Öl gröfstenteils in eine krystallinische Masse. Hierauf giefst man in den Kolben Eiswasser zur Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen, hebt die wässerige Lösung, welche das salzsaure Cinchotinchlorid enthält, ab, fällt mit Ammoniak, extrahiert die Base mit Äther, und führt sie in das gut krystallisierende bromwasserstoffsaure Salz über.

Berkenheim[4] übergofs etwas mehr als die theoretische Menge von Phosphorpentachlorid mit Petroläther und trug Menthol in kleinen Portionen unter sorgfältiger Eiskühlung ein, indem er nach jedesmaliger Zugabe das Aufhören der Salzsäureentwickelung abwartete. Nach Entfernung des Petroläthers wurde das erhaltene Produkt destilliert, wobei aus 100 g Menthol 70 g einer bei 209—210° und 15 g einer bei 167—169° siedenden Fraktion erhalten wurden; erstere erwies sich als Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$, letztere als ein Menthen $C_{10}H_{18}$, welches seine Entstehung also der wasserentziehenden Einwirkung des Pentachlorids auf Menthol $C_{10}H_{19}OH$ verdankt.

Wallach[5] löste 45 g Fenchylalkohol in 80 g niedrig siedendem Petroläther und trug nach und nach 60 g Phosphorpentachlorid in die Lösung ein. Es findet eine sehr lebhafte Reaktion statt, nach deren Beendigung die Flüssigkeit von den kleinen Mengen nicht verbrauchten Chlorphosphors ab-

---

[1] *B.* 12. 456. — [2] *B.* 18. 2402. — [3] *B.* 27. 2291. — [4] *B.* 25. 686.
[5] *Ann.* 263. 148.

gegossen, und durch Destillation aus dem Wasserbade im Vakuum von Petroläther und Phosphoroxychlorid möglichst befreit wird. Das Fenchylchlorid ist flüssig, und da es somit durch Krystallisation nicht zu reinigen ist, wurde gesucht es durch Destillation mit Wasserdampf von den anhängenden Phosphorverbindungen vollkommen zu befreien. In der That geht das Chlorid mit den Dämpfen über, und eine fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume liefert es schliefslich ganz rein.

Pechmann[1] befeuchtete in einem Fraktionierkolben mit angeschmolzener Vorlage 14 g rohe Cumalinsäure mit Phosphoroxychlorid und mischte portionsweise 22 g Phosphorpentachlorid dazu, während gleichzeitig auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wird das Phosphoroxychlorid aus dem Ölbade, der Rückstand im luftverdünnten Raume abdestilliert, und bei 80 mm Druck ging alles bei zirka 180° über. Es gelang aber nicht, das so erhaltene Chlorid der Cumalinsäure völlig von Phosphorverbindungen zu befreien.

Pschorr[2] trug im Anschluss an das Verfahren von Fischer und Kurzel[3] 50 g o-Nitrozimtsäure in kleinen Portionen abwechselnd mit Phosphorpentachlorid in 50 ccm Phosphoroxychlorid in der Weise in einen Kolben ein, dafs erst nach erfolgter Lösung der Zusatz der betreffenden Substanz wieder erneuert wurde. Die Masse erwärmt sich dabei schwach und es resultiert eine rotbraun gefärbte Lösung. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum hinterbleibt das Säurechlorid als ein bald krystallinisch erstarrendes Öl, welches mit 300 ccm trockenem Benzol aufgenommen wird. Leitet man in diese Lösung trockenes Ammoniakgas, so fällt neben Chlorammonium das o-Nitrozimtsäureamid in fast farblosen Krystallen nieder.

Victor Meyer[4] suchte das Chlorid der symmetrischen Trinitrobenzoesäure zuerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure darzustellen. Doch tritt dabei wegen der Schwerschmelzbarkeit des Chlorids bisweilen Überhitzung und Zersetzung ein. Besser erhält man es daher, wenn man die Säure mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erwärmt, und die rückständige feste Masse mit Wasser auswäscht und trocknet.

Dieses Chlorid ist so unempfindlich gegen Wasser, dafs erst die Chlorbestimmung mit Sicherheit ergab, dafs das Chlorid wirklich vorliegt. Es kann durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt werden. Mit Methyl-Äthylalkohol u. s. w. gekocht liefert es, trotz seines Verhaltens gegen Wasser, leicht die entsprechenden Ester.

Auf Mekonsäure wirkt, wie Hilsebein[5] fand, Phosphorpentachlorid nur sehr träge ein, aber sofort erfolgt die Einwirkung auf Zugabe von Phosphoroxychlorid. Nach seinen vielfachen Versuchen kam er schliefslich zu folgender Art des Arbeitens.

80 g feingepulverte, vollkommen entwässerte Mekonsäure werden mit 417 g (5 Mol.) Phosphorpentachlorid in einer geräumigen, mit Rückflufskühler versehenen Retorte zusammengebracht. Auf Zusatz von etwa 250 g Phosphor-

---

[1] *Ann.* 264. 282. — [2] *B.* 31. 1295. — [3] *B.* 16. 34. — [4] *B.* 27. 3154.
[5] *J. pr. Ch.* 2. 32. 132.

oxychlorid erfolgt eine stürmische Reaktion unter Wärmeentwickelung. Es entweichen Ströme von salzsaurem Gas, und der Retorteninhalt verflüssigt sich bis auf einen kleinen Teil, der später durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht wird. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit allmählich rot, welche Farbe nach etwa anderthalbstündiger Dauer mifsfarbig braun wird. Mit dem Farbumschlag sistiert man sogleich das Erhitzen. Alsdann destilliert man das Phosphoroxychlorid ab, wobei man die Temperatur bis 140^0 steigen läfst, und verwendet den weiter nicht gereinigten Rückstand. Es zeigte sich, dafs sich Chlormekonsäurechlorid gebildet hat, Chlor also auch in den Kern getreten ist.

Wir sahen soeben, dafs Phosphorpentachlorid manche Säuren nicht ohne weiteres in das Chlorid überführt, sondern dafs man, um die Reaktion in Gang zu bringen, Phosphoroxychlorid zufügen mufs. Aber es sind auch Fälle bekannt, in denen es dieses überhaupt nicht leistet. In ihnen vermag es die Säuren nur ins Anhydrid statt ins Chlorid zu verwandeln. Eine derartige Beobachtung machte z. B. Prinz,[1] der, selbst wenn er auf Hemipinsäure einen bedeutenden Überschufs von Phosphorpentachlorid wirken liefs, immer nur Hemipinsäureanhydrid, und niemals das Chlorid bekam.

Als Auwers und Jacob[2] die Butantetrakarbonsäure mit der vierfachen Menge Phosphorpentachlorid verrieben, und nach beendigter Reaktion das Phosphoroxychlorid abdestillierten, hinterblieb ein dicker Brei von Krystallen, die sich als reines Anhydrid erwiesen. Auch dieses Anhydrid wird von Phosphorpentachlorid selbst bei höherer Temperatur nicht angegriffen.

Die Gewinnung von Säurechloriden mittels Phosphorpentachlorid erleidet schliefslich noch dadurch eine Einschränkung, dafs neben der Karboxylgruppe vorhandene Atomkomplexe, wie Hydroxyle, gleichzeitig durch das Reagenz angegriffen werden. Dahin gehören z. B. die Weinsäure, die Salicylsäure u. s. w. Die Darstellung des Chlorids der Salicylsäure $C_6H_4{<}^{COCl}_{OH}$ kann also auf diesem Wege nicht ausführbar sein. Eine sehr merkwürdige Beobachtung ist es jedenfalls, dafs aber manche Disubstitutionsprodukte der Salicylsäure von der Formel

COOH
OH
x x

durch Phosphorpentachlorid übergehen in das zugehörige Chlorid

COCl
OH
x x ,

ohne dafs sich die Hydroxylgruppe mit Phosphorpenta- oder Phosphoroxychlorid bei der Reaktion umsetzt. Hier wird also offenbar die Oxygruppe durch die beiden anderen Gruppen geschützt. **Dieses ist vielleicht der**

[1] *J. pr. Ch.* 2. 24. 371. — [2] *B.* 27. 1125.

markanteste unter allen bisher bekannt gewordenen Fällen auf dem Gebiete der Schutzwirkung durch benachbarte Gruppen. Die Ausführung des Verfahrens[1] zur Gewinnung des Dichlorsalicylsäurechlorids gestaltet sich daher folgender Art.

20,7 kg Dichlorsalicylsäure werden fein verrieben mit 20,9 kg Phosphorpentachlorid gemischt, und die freiwillig eintretende Reaktion wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Man destilliert sodann das entstandene Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck ab und krystallisiert den Rückstand aus Petroläther um, worauf man prismatische Krystalle des Dichlorsalicylsäurechlorids von der Formel

COCl
OH
Cl Cl

erhält.

Auf dem gleichen Wege läfst sich die Dijodsalicylsäure[2] 1, 2, 3, 5 chlorieren. Das Dijodsalicylsäurechlorid krystallisiert man hernach ebenfalls aus hochsiedendem Petroläther um.

Phosphorpentachlorid wirkt wie auf Karbonsäuren auch auf Sulfosäuren ein. In der gleichen Weise, wie es in den Karbonsäuren das Hydroxyl der Karboxylgruppe durch Chlor ersetzt, ersetzt es sie auch in der Sulfogruppe

$$C_6H_5-SO_3Na + PCl_5 = C_6H_5-SO_2Cl + POCl_3 + NaCl.$$

Aber der Verlauf der Reaktion ist kein so glatter, und es scheint gut zu sein, stets einen Überschufs von Phosphorpentachlorid anzuwenden.

Wie Otto und Rössing[3] gefunden haben, bildet sich nämlich, wenn man zur Darstellung von Säurechloriden äquimolekulare Mengen Phosphorpentachlorid und sulfosaures Salz auf einander wirken läfst, neben z. B. Naphtalinsulfochlorid ein in Benzol unlöslicher Körper oft in beträchtlicher Menge, der bei nochmaliger Behandlung mit Phosphorpentachlorid erst in Sulfosäurechlorid verwandelt wird. Sie empfehlen deshalb zur Darstellung solcher Chloranhydride auf jedes Molekül sulfosaures Salz $1\,^1/_2$ Mol. Phosphorpentachlorid zu verwenden, die Verbindungen im Kolben bis zur Vollendung der Reaktion gelinde zu erwärmen, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser, das auf Sulfochloride nicht wirkt, einzutragen und das darin unlösliche, nachdem es durch Auswaschen hinreichend gereinigt und an der Luft getrocknet worden ist, durch Umkrystallisieren aus Benzol, worin es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löst, zu reinigen.

Erdmann und Süvern[4] stellten die Chloride der α- und β-Naphtalinsulfosäure

SO_2Cl SO_2Cl

folgender Art dar:

---

[1] *D. R.-P.* 89596. — [2] *D. R.-P.* 92357. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 47. 95.
[4] *Ann.* 275. 232.

Ein starkwandiger Rundkolben mit kurzem Halse von reichlich 5 Liter Inhalt wurde mit 2 kg grobgepulvertem Phosphorpentachlorid beschickt, und dann unter starkem Umschütteln 2 kg bei 150° getrocknetes α-naphtalinsulfosaures Natrium noch warm eingetragen. Der Kolbeninhalt erwärmte sich stark und wurde flüssig, aber in der Zeit von $1^1/_2$ Stunden kann die ganze Menge des Salzes eingetragen werden, ohne dafs eine so bedeutende Temperaturerhöhung eintritt, dafs das entstandene Phosphoroxychlorid zum Abdestillieren käme. Hernach erwärmt man auf dem Wasserbade, bis der Kolbeninhalt homogen geworden ist, was nach kurzer Zeit eintritt, und destilliert nunmehr aus einem Chlorcalciumbade unter vermindertem Druck bei 100° das Phosphoroxychlorid ab. Sobald bei einem Minderdruck von 500 mm Quecksilber im Laufe von 3—4 Stunden 1100 g Phosphoroxychlorid überdestilliert sind, nimmt man den Kolben aus dem Bade, giefst den Inhalt in eine Porzellanschale und läfst ihn hier unter Umrühren erkalten. Das Chlorid erstarrt zu einer festen Masse, die fein zerrieben, mit Wasser unter guter Kühlung behandelt, und sodann abgesogen wird. Nunmehr schmilzt man sie im Wasserbade, wobei sich noch vorhandenes Wasser an der Oberfläche sammelt und entfernt wird. Das neuerdings zerriebene Chlorid trocknet man über Schwefelsäure, löst es in Benzol, aus dem es auf Zusatz von Petroläther wieder auskrystallisiert. 2 kg α-naphtalinsulfosaures Natrium geben so 1200 g Chlorid gleich 61 % der Theorie, von der β-Verbindung ausgehend wurden sogar 73 % Chlorid erzielt.

Schon das vorangehende ergiebt, dafs Sulfochloride hauptsächlich von Natriumsalzen ausgehend dargestellt werden. Und so kommt man auch zum Anthracen-β-monosulfochlorid, wenn man nach Heffter[1] 20 g fein gepulvertes und bei 160° getrocknetes Natriumsalz der zugehörigen Säure innig mit 15 g Phosphorpentachlorid verreibt und in einem Kolben mit soviel Phosphoroxychlorid und Eisessig verrührt, dafs ein leichtbeweglicher Brei entsteht. Dann wird am Rückflufskühler auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt, und nach dem Erkalten zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids in kleinen Portionen auf die zehnfache Menge stark umgerührter Eisstückchen gegossen, worauf sich das gegen Wasser sehr beständige Sulfochlorid in gelben Flocken abscheidet, die man mit Wasser gut auswäscht, und getrocknet mehrfach aus Toluol umkrystallisiert.

Siehe auch die Darstellung der Sulfochloride mittels Sulfuryloxychlorids.

Sehr bemerkenswert erscheint, dafs manche Sulfokarboxylsäuren isomere Dichloride geben. Dahin gehören die Dichloride der o-Sulfobenzoesäure $C_6H_4<^{COOH}_{SO_3H}$. Man erhält diese isomeren Dichloride, die, weil man von dieser Säure ausgehend zum Saccharin kommt, besonders genau untersucht sind, wenn man 1 Molekül saures o-sulfobenzoesaures Kalium[2] mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid verreibt. Sogleich bilden sich unter heftiger Einwirkung zwei Dichloride $C_6H_4<^{COCl}_{SO_2Cl}$, Phosphoroxychlorid, Chlorkalium und Salzsäure. Durch Umkrystallisieren des rohen Dichlorids aus Petroläther kann man es dann weiter in die stabile und die labile Form zerlegen, worauf wir hier nicht näher einzugehen haben.

[1] *B.* 28. 2259. — [2] *B.* 31. 1653.

Wir sehen immer mehr, dafs der Verlauf der Chloriddarstellung bei den Sulfosäuren nicht so glatt wie bei den Karboxylsäuren vor sich geht, und daraus erklären sich die häufig von dem erwarteten Erfolge abweichenden Resultate, welche manche Forscher erhalten haben.

So kann nach CLAUS und KNYRIM[1] das Chlorid der α-Naphtol-β-sulfosäure nicht erhalten werden, sondern es bleibt, wenn man 1 Molekül des Natriumsalzes der Säure mit 1 Molekül Pentachlorid zur Reaktion bringt, ein Teil des sulfosauren Salzes unverändert, während ein anderer Teil in Dichlornaphtol übergeführt wird, was also etwa den Beobachtungen von OTTO und RÖSSING entspricht.

Ganz ähnlich der α-Naphtol-β-sulfosäure verhält sich die β-Naphtol-α-sulfosäure,[2] dagegen kam wiederum ZIELSTORFF[3] zum Chlorid der Diphenyldisulfosäure, indem er deren Kaliumsalz bei 180° trocknete und es hernach mit 2 Molekülen PCl_5 erwärmte. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen war, lieferte Umkrystallisieren aus Chloroform das gesuchte Chlorid in reinem Zustande.

Wie sich aus dem vorangehenden ergiebt, sind also Sulfochloride im allgemeinen, im Gegensatz zu den meisten eigentlichen Säurechloriden, von sehr grofser Beständigkeit auch gegenüber dem Wasser, so dafs man manche von ihnen anhaltend mit diesem, oder besser mit schwachen Alkalien, kochen mufs, um sie überhaupt in die zugehörige Sulfosäure wieder zurückzuführen. Auch lassen sie sich aus Äther, Benzol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff[4] umkrystallisieren, was nochmals zusammenhängend erwähnt sei. So löste JÄKEL[5] z. B. das Tiophendisulfochlorid

$$C_4SH_2<\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix}$$

in Äther, aus dem es dann in Nadeln krystallisierte, und das Chlorid der Thiosalicylsäure[6] krystallisiert aus Benzol nach Zugabe von Ligroin.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Sulfochloride bei weiterem Erhitzen, indem es ein Mittel abgiebt zu gechlorten Kohlenwasserstoffen, auch gechlorten Pyridinen u. s. w. zu kommen.

BARBAGLIA und KEKULÉ[7] fanden bereits, dafs die Sulfochloride durch Phosphorpentachlorid bei 200° glatt im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5{-}SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3$$

zerlegt werden. Von MICHAELIS[8] ist die Entstehung dieser Produkte in etwas anderer Weise gedeutet worden. Man kann nun hiermit eine Weiterchlorierung des der Säure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs erreichen, und so zu sonst kaum zugänglichen Körpern kommen. Denn nicht erst beim Erhitzen, sondern schon bei der Destillation zerfallen die Sulfochloride in dieser Weise, und das so leicht zugängliche Toluolsulfochlorid[9] liefert so

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_2Cl\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} + SO_2$$

Chlortoluol. Die Reaktion erfordert aber eine Temperatur von 250°, und in-

---

[1] *B.* 18. 2926. — [2] *B.* 18. 3157. — [3] *Dissertation.* Greifswald 1890.
[4] *B.* 24. *R.* 654. — [5] *B.* 19. 189. — [6] *D. R.-P.* 80713. — [7] *B.* 5. 876.
[8] *B.* 5. 929. — [9] *D. R.-P.* 98030.

folge dessen treten Zersetzungen ein. Wenn man jedoch gleichzeitig einen Strom trockenen Chlorgases durchleitet, geht die Abspaltung der schwefligen Säure schon bei 150° vor sich, und weiter tritt gleichzeitig Chlorierung in der Seitenkette ein.

Beschleunigend wirkt bei dieser Chlorierungsmethode die Gegenwart von etwas Phosphorpentachlorid.

So ist es möglich gewesen, auf diesem Wege o- und p-Chlorbenzylidenchlorid bequemer zu gewinnen, als nach einer der bis dahin (1896) bekannten Methoden. Man erhitzt hierzu o- oder p-Toluolsulfochlorid auf 150°, dann wird ein trockener Chlorstrom durchgeleitet und die Temperatur zwischen 150° und 200° gehalten. Das Gewicht vermindert sich erst etwas, weil schweflige Säure fortgeht, und man hört auf, wenn das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt ist. Da die SO_2-Abspaltung und die Chlorierung gleichzeitig vor sich gehen, ist nie eine starke Gewichtsverminderung bemerkbar.

Nach beendigter Reaktion destilliert man, und fängt, wenn man vom o-Sulfochlorid ausging, dasjenige auf, was von 225° bis 235° übergeht.

Die Reaktion ist unter den angegebenen Bedingungen die folgende:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\SO_2Cl\end{matrix} + 4Cl = C_6H_4\begin{matrix}CHCl_2\\Cl\end{matrix} + SO_2 + 2HCl.$$

Hat man p-Sulfochlorid angewendet, so destilliert man besser unter vermindertem Druck, und fängt bei 60 mm Druck und 155 bis 165° auf. Das Produkt ist aber dann der Hauptsache nach p-Chlorbenzotrichlorid

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\SO_2Cl\end{matrix} + 6Cl = C_6H_4\begin{matrix}CCl_3\\Cl\end{matrix} + SO_2 + 3HCl.$$

Königs und Geigy[1] sind auf die Art zu bis dahin unbekannten gechlorten Produkten gekommen, indem sie z. B. das Bariumsalz der Pyridinsulfosäure mit Phosphorpentachlorid auf 200° erhitzten. Die Reaktionsmasse wird in Eiswasser eingetragen und nach Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnten sie ein Di- und ein Trichlorpyridin isolieren.

Wir wollen nun zum Schlufs im Zusammenhange nochmals betrachten, wie man etwa das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus Säuren erhaltene Produkt reinigen bezw. zur Weiterverarbeitung vorbereiten wird.

Das Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid, welches die Reaktion bei ihrem einfachsten Verlauf liefert, indem die gleichzeitig entstehende Salzsäure gasförmig entweicht, trennt man, wenn das Säurechlorid

---

[1] *B.* 17. 1832.

unzersetzt flüchtig ist, durch fraktionierte Destillation, die man nötigenfalls im luftverdünnten Raume ausführt.

Sollte man einen Überschuſs von Pentachlorid angewendet haben, so giebt man ein wenig Phosphor zu; hierdurch bildet sich aus ihm durch diesen Phosphortrichlorid, das als eine bei 74° siedende Flüssigkeit nunmehr leicht abdestilliert werden kann.

Verträgt das Säurechlorid die Destillation nicht, so wird man es direkt möglichst rein als Rückstand zu erhalten suchen.

So teilen KRAFFT und BÜRGER[1] mit, daſs, wenn man gleiche Moleküle der höheren Homologen der Essigsäure in fein zerriebenem Zustande mit Phosphorpentachlorid zusammenbringt, die alsbald beginnende Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Verjagung des Phosphoroxychlorids im luftverdünnten Raume, zuletzt unter nur zirka 15 mm Druck bis gegen 150° erhitzt, das in der Retorte zurückbleibende Öl genau soviel, als der Theorie nach von einem Säurechlorid C_nH_{2n-1}—OCl sich bilden muſs, wiegt. Sie stellten so Laurylchlorid $C_{12}H_{23}OCl$, Myristylchlorid $C_{14}H_{27}OCl$ u. s. w. dar, und die Produkte erwiesen sich unmittelbar als rein.

GRÄBE und BUNGENER[2] erhielten bei der Darstellung des Chlorids der Phenylessigsäure, welches sie durch Destillation reinigen wollten, nur 10 % Ausbeute, obgleich die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors den Eindruck einer glatten Reaktion machte. Bei Wiederholung des Prozesses mischten sie gleiche Moleküle der Ausgangsmaterialien, sofort trat wiederum die Reaktion unter Erwärmen ein. Das erhaltene Produkt wurde aber jetzt, um das Phosphoroxychlorid zu verjagen, nicht destilliert, sondern auf 110—120° erwärmt und ein trockener Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis nichts mehr überging. Hierauf blieb das Chlorid der Säure kaum gefärbt in der Retorte in sehr guterAusbeute zurück.

Derartigen Rückstand wird man gut thun, mit absolutem Äther aufzunehmen, um etwa mitgebildetes Säureanhydrid zu lösen, dessen Entstehung Phosphorpentachlorid ebenfalls veranlassen kann, wie wir aus folgender Gleichung, die sich wieder auf die Bernsteinsäure beziehen soll, nochmals zeigen wollen

$$C_2H_4(CO_2H)_2 + PCl_5 = C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + 2HCl + POCl_3.$$

Verträgt das entstehende Säurechlorid das Erwärmen überhaupt nicht, so wird man zu einer der beiden folgenden Methoden sich entschlieſsen müssen, bei deren zweiter auf eine Trennung des Gemisches von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid überhaupt verzichtet wird.

Die erste Methode besteht darin, daſs man das durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids erhaltene Reaktionsgemisch so lange mit trockenem Petroläther versetzt, als sich die Trübung noch vermehrt. Nach kräftigem Umschütteln, da Phosphoroxychlorid und Petroläther[3] sich nur schwer mischen, setzt sich dann bei längerem Stehen das Säurechlorid am Boden ab, das man, wenn es nötig erscheint, noch weiter reinigt.

Die zweite Methode ergiebt sich aus folgendem. Zu den Chloriden, welche wohl in der Kälte entstehen, aber beim Erwärmen sich zersetzen, ge-

---

[1] *B.* 17. 1378. — [2] *B.* 12. 1079. — [3] *B.* 8. 301.

hört das Chlorid der Biphenylmethylsäure, weil es bei steigender Temperatur sogleich in Biphenylenketon und Salzsäure zerfällt

$$\begin{array}{l} C_6H_4.COCl \\ | \\ C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>CO + HCl,$$

wie GRÄBE und RATENU[1] fanden. Reibt man nun gleiche Teile Biphenylmethylsäure mit Phosphorpentachlorid zusammen, so verflüssigt sich das Gemenge rasch. Unterwirft man dasselbe aber der Destillation, so destilliert, nachdem das Phosphoroxychlorid übergegangen ist, nur Biphenylketon (Fluorenon) über, und das ändert sich auch nicht bei Verminderung des Druckes. Da es sich um die Gewinnung des Amids der Säure handelte, wurde deshalb das Gemenge von Phosphoroxychlorid und Biphenylmethylsäurechlorid in Benzol gelöst und mit Ammoniak behandelt So wurden aus 30 g Säure 25 g Amid erhalten.

Von weiteren allgemein brauchbaren Reaktionen des Phosphorpentachlorids mögen noch folgende angeführt sein. Es ersetzt also in Aldehyden und Ketonen den Sauerstoff durch Cl_2; so liefert Aldehyd Äthylidenchlorid

$$CH_3—CHO + PCl_5 = CH_3—CHCl_2 + POCl_3.$$

Auch wirkt es lebhaft auf Säurecyanide ein. Bei der Behandlung von Benzoylcyanid mit PCl_5 entsteht nach CLAISEN[2] ein gelb gefärbtes Reaktionsprodukt. Wird dies auf Eiswasser gegossen, so scheidet sich ein schweres Öl ab, welches vom noch beigemengten Cyanid durch Waschen mit etwas Kalilauge befreit und durch Rektifizieren gereinigt wird. Es erweist sich als Phenyldichloracetonitril

$$C_6H_5—CO—CN + PCl_5 = C_6H_5—CCl_2—CN + POCl_3.$$

Von WALLACH[3] rührt die Beobachtung her, dafs das Pentachlorid, wenn in einem Säureamid mehrere CO-Gruppen vorhanden sind, zuerst dasjenige Sauerstoffatom durch 2 Atome Chlor ersetzt, welches sich am gleichen Kohlenstoffatom mit der NH_2-Gruppe befindet, dafs also z. B. dadurch

$$\begin{array}{l} COO—C_2H_5 \\ | \\ CO—NH_2 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} COO—C_2H_5 \\ | \\ CCl_2—NH_2 \end{array} + POCl_3$$

Oxamethan in Bichloramidoessigester übergeht. Aus 50 g Oxamethan wurden 50 g Chlorprodukt erhalten, die durch Petroläther abgeschieden wurden.

Von Wichtigkeit ist diese Reaktion z. B. zur Aufklärung der Indigsynthese geworden. Versucht man Isatin $C_6H_4<^{CO}_{NH}>CO$ (Pseudoisatin) zu reduzieren, so werden alle Reduktionsmittel sich ausschliefslich auf die CO-Gruppe werfen, die unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden ist. Dagegen gelang es BAEYER[4] schliefslich, durch Behandeln des Isatins mit Phosphorpentachlorid und nachherige Reduktion auf diesem indirekten Wege auch die andere CO-

---

[1] *Ann.* 279. 263. — [2] *B.* 20. 3185.
[3] *B.* 8. 301. — [4] *B.* 11. 1296.

Gruppe zu desoxydieren, die mit dem NH in Verbindung steht. Als Zwischenprodukt bildet sich jedenfalls das Imidchlorid des Isatins

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle CCl.$$

Wir sehen hier, dafs in Säurecyaniden und Säureamiden Phosphorpentachlorid dazu dienen kann, das ursprünglich in der Karboxylgruppe doppelt gebundene Sauerstoffatom durch Chlor zu ersetzen, was es, so lange neben ihm die Hydroxylgruppe vorhanden ist, nicht vermag.

Auf Phenylglyoxylsäureester wirkt es so, dafs es ihn in Phenyldichloressigsäureester überführt,

$$C_6H_5-CO-COO-C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5-CCl_2-COO-C_2H_5 + POCl_3,$$

der durch fraktionierte Destillation rein erhalten wird.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Äther der aliphatischen und aromatischen Reihe ist genauer erst im Jahre 1895 von AUTENRIETH[1] untersucht worden. Nach ihm zerfallen die aliphatischen Äther in Alkylchloride im Sinne folgender Gleichung

$$\frac{C_2H_5}{CH_3}>O + PCl_5 = POCl_3 + C_2H_5Cl + CH_3Cl.$$

Nebenbei entsteht also, wie sonst bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf sauerstoffhaltige Körper Phosphoroxychlorid. Wirkt dagegen Phosphorpentachlorid auf die Äther der Benzol- und Naphtalinreihe u. s. w., so entstehen im Benzolkern chlorierte Phenoläther und kein Phosphoroxychlorid, sondern Phosphortrichlorid und Salzsäure. Beim Anisol ist also der Verlauf folgender

$$\frac{C_6H_5}{CH_3}>O + PCl_5 = \frac{C_6H_4Cl}{CH_3}>O + PCl_3 + HCl.$$

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids erfolgt hierbei sehr leicht meist zwischen 30 und 70°. Trägt man Phosphorpentachlorid in Anisol in äquimolekularen Mengen, so geht das erstere unter reichlicher Chlorwasserstoffentwickelung in Lösung. Beim Erhitzen der Mischung im Bade destilliert zwischen 75 und 90° alles Phosphortrichlorid über. Giefst man jetzt den Rückstand in Wasser, so erhält man ein Öl, welches nach dem Trocknen bei 196° übergeht und p-Chloranisol, das bis dahin nicht dargestellt war, ist. Aus Phenetol erhält man p-Chlorphenetol $C_6H_4<{}^{O.C_2H_5\,(1)}_{Cl\,(4)}$.

PAGANINI[2] fand, dafs die Einwirkung des Pentachlorids auch auf Azoxykörper in charakteristischer Weise verläuft. Nach zweistündigem Erwärmen gleicher Moleküle p-Toluazophenol und PCl_5 z. B., auf dem Wasserbade resultierte eine orangerote Schmelze, die durch Behandeln mit Wasser von den überschüssigen Phosphorchloriden befreit wurde. Eine Trennung der beiden bei der Reaktion gebildeten Körper liefs sich so ausführen, dafs siedender Alkohol aus dem chlorierten Körper p-Toluolazochlorbenzol

$$C_6H_4<{}^{CH_3}_{N=N.C_6H_4Cl}$$

---

[1] *Ar.* 233. 31. — [2] *B.* 24. 365.

auszog, während der aus Aceton umkrystallisierte Rückstand sich als p-Toluolazophenylphosphat $PO(OC_6H_4NNC_6H_4CH_3)_3$ erwies.

Auch kann man mittels Phosphorpentachlorid manchesmal Nitrogruppen gegen Chlor austauschen. So kamen Alterberg und Widmann[1] zu damals noch unbekannten Chlornaphtalinen derart, dafs sie zuerst Naphtalin nitrierten, und die Nitrogruppe dann durch Erhitzen des Materials mit Phosphorpentachlorid gegen Chlor austauschte. Heute wird man diesen Austausch lieber mittelst der Sandmeyer-Gattermannschen Reaktion zu bewirken suchen, wenn ihr nicht Nebengruppen im Wege stehen, die vielleicht vom Phosphorpentachlorid unbeeinflufst bleiben.

Phosphortrichlorid.

Phosphortrichlorid ist ebenfalls geeignet Hydroxylgruppen durch Chlor zu ersetzen, also Alkohole in gechlorte Kohlenwasserstoffe, sowie Säuren in die zugehörigen Chloride überzuführen. Für letztere gilt die Gleichung

$$3\,CH_3{-}COOH + PCl_3 = 3\,CH_3{-}COCl + PO_3H_3,$$

wie Béchamp[2] zuerst mitteilte. Es wirkt nicht so heftig wie das Pentachlorid, liefert aber als Nebenprodukt an Stelle des flüchtigen Phosphoroxychlorids die phosphorige Säure als nicht-flüchtigen Rückstand, deren Trennung von schwer oder nicht unzersetzt flüchtigen Säurechloriden Schwierigkeiten bereiten kann.

Andererseits liefert jedoch 1 Mol. Phosphortrichlorid 3 Mol. Säurechlorid, während 1 Mol. Phosphorpentachlorid nur 1 Mol. von diesem ergiebt, wie aus den Gleichungen ersichtlich ist.

So ist die beste Darstellung des Acetylchlorids die, dafs man allmählich 6 Teile Phosphortrichlorid zu 9 Teilen Eisessig giebt, hierauf gelinde bis zum Austreiben aller Salzsäure erwärmt, und nunmehr aus dem Wasserbade destilliert.

Salzsäure.

Salzsäure[3] kann in zweierlei Art zur Darstellung chlorhaltiger Körper Verwendung finden, erstens durch Substitution und zweitens durch Addition.

---

[1] *B.* 10. 1841. — [2] *Cr.* 42. 224.

[3] Salzsaures Gas wird man nicht mehr aus Kochsalz und Schwefelsäure entwickeln, sondern sich einer der folgenden Methoden bedienen, von denen Verfasser die erste und die vierte als die bequemsten betrachtet, und zu benutzen pflegt. Die erste rührt von Hofmann (*B.* 1. 272) her. Man füllt für sie einen Kolben bis zu einem Drittel seines Volumens mit roher Salzsäure und läfst dann durch einen Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,848 zutropfen. Die anfängliche Neigung des Inhalts der Waschflasche zum Zurücksteigen in den Kolben erfordert ein wenig Aufmerksamkeit. Sie hält aber nicht lange an, und der von da ab sehr regelmäfsige Salzsäurestrom hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das spez. Gew. 1,566 erreicht hat. Sie enthält dann nur 0,32 % Salzsäure. Ein grofser Kolben liefert sehr viel salzsaures Gas, dessen Neuentwickelung allemal auf erneutes Zutropfen von Schwefelsäure beginnt, so dafs der frischgefüllte Apparat wochen- und monatelang zur sofortigen Benutzung bereit ist.

Man kann auch die Salzsäure zu einer passend erwärmten Schwefelsäure von 60° B also nur 1,711 spez. Gew. fliefsen lassen, was schon nicht mehr so bequem ist,

Die Substitutionsmethode dient hauptsächlich zur Gewinnung gechlorter Kohlenwasserstoffe aus den Alkoholen. Sie ist sicher die bequemste Methode für diesen Zweck. Falls sie versagt, wird man erst zur Anwendung von Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid u. s. w. übergehen.

Läfst man die Salzsäure auf den Alkohol wirken, so wird die Umsetzung so vor sich gehen, dafs der gechlorte Kohlenwasserstoff und Wasser entstehen

$$CH_3.OH + HCl = CH_3Cl + H_2O.$$

Nach GEUTHER[1] ist dieses z. B. der beste Weg zur Darstellung von Chloräthyl. Alkohol, in welchen vorher salzsaures Gas geleitet worden war, wird allmählich im Wasserbade erhitzt, wobei das gasförmig entweichende Chloräthyl durch etwa 20° warmes Wasser gewaschen, und alsdann durch Chlorcalcium getrocknet wird. Die beste Ausbeute giebt ein mit 2 Teilen Wasser verdünnter und mit Chlorwasserstoff nahezu gesättigter Alkohol.

Der auffällig erscheinende Wasserzusatz zu den Alkoholen ist deshalb nötig, weil diese an und für sich nicht die zur möglichst quantitativen Durchführung der Reaktion notwendige Menge Salzsäure zu lösen vermögen. So teilt MALBOT[2] mit, dafs, wenn man 1 Liter Amylalkohol mit salzsaurem Gas sättigt, sein Volum sich auf 1,7 Liter erhöht. Trotzdem genügt die HCl-Menge nicht zur völligen Überführung in Amylchlorid, und man mufs noch das halbe Volum des Alkohols an höchst konzentrierter Salzsäure zufügen. Durch Erhitzen dieses Gemisches auf 120—130° erhält man dann bei 97° siedendes, vom Alkohol freies Amylchlorid; steigert man die Temperatur auf 150°, so bilden sich Nebenprodukte.

Von GROVES[3] rührt der sehr nützliche Zusatz von Zinkchlorid bei dieser Reaktion her (siehe auch im Kapitel „Kondensation"). Man verwendet nach ihm 1 Teil geschmolzenes Chlorzink auf 1,5—2 Teile Alkohol und leitet in das siedende Gemisch unter Verwendung eines Rückflufskühlers Salzsäure ein. Anfangs wird das Gas absorbiert, bald aber entweicht, wenn man vom Methylalkohol ausgeht, ebenso schnell, als das Einleiten desselben erfolgt,

---

und wohl mehr für die Technik, wenn Kammersäure, die diese Stärke zu zeigen pflegt, zur Verfügung steht, in Betracht kommt.

Nach SOLVAY (*D. R.-P.* 54730) bekommt man auch einen regelmäfsigen Strom von salzsaurem Gas, wenn man Salzsäure zu einer erwärmten konzentrierten Lösung von Chlorcalcium fliefsen läfst.

Schliefslich ist noch ein sehr bequemes Verfahren das, dafs man grobe Salmiakstücke in einen Filtrierstutzen bringt, und auf diese konzentrierte Schwefelsäure tropfen läfst. Hier wird das Gas, das durch den Seitenstutzen abströmen kann, sogleich völlig trocken entwickelt, und eine Füllung mit vielleicht 1 kg Salmiak hält recht lange vor. Wenn auch BILTZ (*Zeitschr. physik. Chem.* 2. 965) sagt, dafs man derartige Gasentwickelungen im KIPPschen Apparate ausführen soll, indem er unter Darlegung der Gründe nachzuweisen sucht, dafs alle anderen bisher für den Zweck vorgeschlagenen Apparate diesem bei weitem nachstehen, so ist doch dessen Verwendung für die Reaktion zwischen Salmiak und Schwefelsäure nach des Verfassers Erfahrungen insofern nicht ungefährlich, als das in der Schwefelsäure gelöst bleibende salzsaure Gas beim etwaigen Umschütteln des Apparates sich so plötzlich entwickelt, dafs die konzentrierte Säure aus der oberen Öffnung des KIPPschen Apparates hoch hinaus- und weit umhergeschleudert wird. Hierbei blieb einem jüngeren Kollegen nur dadurch das Augenlicht erhalten, dafs der im Abzuge stehende Apparat seine Schwefelsäure gegen dessen Decke schleuderte, wodurch der Praktikant Zeit hatte, sich zurückzuziehen.

[1] *Z. Ch.* 1871. 147. — [2] *B. Par.* 3. 1. 604. — [3] *Ann.* 174. 372.

ein Gasstrom von Chlormethyl aus dem Kühler. Auch KRÜGER[1] empfiehlt die Methode, der nach SCHORLEMMER[2] nur der Übelstand anhaftet, dafs, wenn es sich um hochmolekulare primäre Alkohole handelt, das Chlorzink zur Abspaltung von H_2O aus ihrem Molekül Veranlassung giebt. Dadurch entsteht dann ein Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe, welcher sogleich mit der Salzsäure zu einem sekundären Chlorid zusammentritt, wodurch die Ausbeute leidet und die Reindarstellung des gesuchten Produkts erschwert wird.

Auch in anderen Körperklassen können auf diese Art alkoholische Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden; so liefert Glykolsäure Monochloressigsäure, und WERIGO und MELIKOFF[3] erhielten, als sie Glycerinsäure $CH_2OH—CH.OH—COOH$ längere Zeit mit einem grofsen Überschufs bei 0^0 gesättigter Salzsäure im Einschlufsrohr erhitzten, eine Chlormilchsäure $CH_2Cl—CH.OH—COOH$ und Bichlorpropionsäure $CH_2Cl—CHCl—COOH$. Daraus folgt, dafs dieser Ersatz stufenweise erfolgt, und die Anwendung von nur einem Molekül HCl würde vielleicht zu reiner Chlormilchsäure führen.

Von ganz besonderer Wichtigkeit war es vor dem Auffinden der SANDMEYER-GATTERMANNschen Reaktion, dafs die Haloidsäuren auf die schwefelsauren Diazoverbindungen so einwirken, dafs halogenisierte Körper erhalten werden. Die Umsetzung der schwefelsauren Diazobenzoesäure z. B. — die man leicht aus der salpetersauren gewinnt, indem man dieselbe, wie alle diese Verbindungen, in möglichst wenig kalter, verdünnter Schwefelsäure (gleiche Teile englische Schwefelsäure und Wasser) löst und die Lösung dann aufeinanderfolgend mit starkem Alkohol und Äther versetzt, wodurch sie alsbald in Krystallen abgeschieden wird — setzt sich mit Salzsäure nach folgender Gleichung um

$$C_6H_4{<}{\begin{smallmatrix}COOH\\N{=}N.HSO_4\end{smallmatrix}} + HCl = C_6H_4{<}{\begin{smallmatrix}COOH\\Cl\end{smallmatrix}} + N_2 + H_2SO_4.$$

Auf 1 Teil Diazosäure verwendet man, wie GRIESS[4] angiebt, 3—5 Teile Haloidsäure. Nach beendigter Reaktion, die sich durch Kochen vollzieht, erhält man z. B. aus der schwefelsauren Diazobenzoesäure einen weifsen Krystallbrei von sofort nahezu ganz reiner Chlorbenzoesäure.

Nach WALLACH und KÖLLIKER[5] ist, wenn man 10 Teile reines salzsaures Amidoazobenzol mit 100 Teilen Salzsäure (1,12 spez. Gewicht) am aufsteigenden Kühler kocht, nach wenigen Stunden alles Amidoazobenzol zerlegt. Leitet man jetzt einen Dampfstrom durch das Reaktionsprodukt, so geht mit diesem etwas Trichlorhydrochinon über. Ausbeute sehr gering.

Nach LOSANITSCH[6] kann man die Amidogruppe der aromatischen Amine unter Umgehung der Diazotierung durch Halogene ersetzen, indem man ein Gemisch von Halogenwasserstoff und Salpetersäure auf sie wirken läfst. Die Methode scheint nach den mitgeteilten Resultaten nicht sehr empfehlenswert, wie das auch bei Einwirkung von Königswasser auf Amine kaum anders zu erwarten ist.

In welcher Weise sich die Addition von Salzsäure an ungesättigte Körper vollzieht, ersehen wir aus folgendem, wobei es von ganz besonderer Wichtig-

[1] *J. pr. Ch.* 2. 14. 195. — [2] *B.* 7. 1792. — [3] *B.* 12. 178. — [4] *B.* 18. 960.
[5] *B.* 17. 396. — [6] *B.* 18. 39.

keit ist, dafs bei derartigen Additionen von Haloidsäuren das Haloid immer an das β-Kohlenstoffatom geht.

Die β-substituierten Säuren der aliphatischen Reihe, welche also das substituierende Chloratom nicht an demselben Kohlenstoffatom tragen, an welchem die Karboxylgruppe sich befindet, können wohl z. B. nur auf diesem Wege der Addition von Salzsäure an die entsprechende ungesättigte Säure erhalten werden. Man kommt also zur β-Chlorpropionsäure CH_2Cl-CH_2-COOH, durch Vereinigung der Akrylsäure mit Salzsäure[1]

$$CH_2{=}CH-COOH + HCl = CH_2Cl-CH_2-COOH.$$

Hinsichtlich der Art und Weise des Arbeitens wird man sich an das Seite 297 mitgeteilte halten.

Durch Addition von Salzsäure liefern auch Terpene chlorhaltige Produkte; so teilte Deville[2] bereits im Jahre 1843 mit, dafs Terpen mit Salzsäure zur Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ zusammentrete, und Wallach[3] giebt neuerdings an, dafs eine Lösung von Limonen in Eisessig momentan Chlorwasserstoffsäure (ebenso Brom- und Jodwasserstoffsäure) addiert und den Körper $C_{10}H_{16}\,2HCl$ abscheidet.

Schwefelchlorür.

Das Schwefelchlorür S_2Cl_2 ist zuerst von Heintz und dann von Carius[4] für die Gewinnung von Dichlorhydrin, das ist also Dichlorisopropylalkohol, aus Glycerin empfohlen und bis heute beibehalten worden. Sonst hat es bis in die neueste Zeit für chlorierende Zwecke wenig Verwendung gefunden, indem die Chlorverbindungen des Phosphor, im Gegensatz zu dem Verhalten der entsprechenden Bromverbindungen, meist weit geeigneter für den Zweck sind, bezw. dafür gelten. Wir werden aber aus den folgenden Mitteilungen ersehen, dafs das Schwefelchlorür nach den verschiedensten Richtungen hin zu wirken vermag, und das bisher ziemlich vernachlässigte Studium seiner Einwirkung mag bei manchen Körperklassen noch zu sehr erfreulichen Resultaten führen.

Nach Claus[5] vollzieht sich diese Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$CH_2.OH-CH.OH-CH_2OH + 2S_2Cl_2$$
$$= CH_2Cl-CH.OH-CH_2Cl + 2HCl + SO_2 + 3S.$$

In einen geräumigen, etwa 2 Liter haltenden Kolben, der mit einem Kühlrohr verbunden ist, bringt man 800 g Glycerin vom Kochpunkte 195° (?) — nach Rössing[6] soll man wasserfreies Glycerin vom Siedepunkte 176 bis 177° nehmen — und trägt in dasselbe 2 kg Chlorschwefel ein, während unter fortwährendem starkem Umschütteln im Kochsalzbade erhitzt wird. Nach 7—8 Stunden ist die Reaktion beendet, und nun entfernt man das Kühlrohr und erhitzt noch eine Stunde zur Verjagung der schwefligen Säure und der Salzsäure. Nach dem Erkalten setzt man der inzwischen breiartig erstarrten Masse etwa das doppelte bis dreifache Volumen Äther zu, filtriert und destilliert. Durch mehrfache Rektifikation erhält man schliefslich reinen

[1] *Ann.* 163. 96. — [2] *Ann.* 71. 348. — [3] *Ann.* 236. 9. — [4] *Ann.* 122. 73.
[5] *Ann.* 168. 43. — [6] *B.* 19. 64.

bei 179° siedenden Dichlorisopropylalkohol. MORLEY[1] giebt an, dafs die Ausbeute des Verfahrens etwas über 50% der Theorie beträgt.

Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Glykol erhält man Äthylenchlorhydrin, doch haften diesem schwefelhaltige Verunreinigungen an.

$$2\begin{array}{l}CH_2-OH\\ |\\ CH_2-OH\end{array} + 4SCl = 2\begin{array}{l}CH_2.Cl\\ |\\ CH_2-OH\end{array} + 2HCl + SO_2 + S_3.$$

CARIUS[2] hat schon vor langer Zeit angegeben, dafs seine Einwirkung auf benzoesaures Natrium zum Benzoylchlorid führt. In einem neueren Patent, das mit dieser Angabe nicht im Einklang steht, dient es dagegen zum Einführen von Chlor in den Ring der m-Oxybenzoesäure, ohne dafs sich deren Chlorid bilden soll.

Die p-Chlor-m-oxybenzoesäure kann man nämlich diesem zufolge, bequemer als durch direktes Chlorieren in Gegenwart von Eisenchlorür, mittels Chlorschwefel[3] herstellen. Zu diesem Zwecke werden vorteilhaft 13,8 kg m-Oxybenzoesäure in 30 kg Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff suspendiert und unter Rühren durch einen Scheidetrichter nach und nach 12 kg Schwefeldichlorid einfliefsen gelassen. Die Entwickelung von Chlorwasserstoff beginnt sofort und wird durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und die Chloroxybenzoesäure durch Auskrystallisieren aus der doppelten Menge heifsen Wassers in gelblichen Nadeln rein erhalten. Diese Gelbfärbung rührt von Spuren von Thioverbindungen her.

Die Gefahr, dafs Schwefelchlorür schwefelhaltige Verbindungen erzeugt, darf überhaupt nicht aufser acht gelassen werden. So erhält man nach den Angaben von ANGELI und MAGNANI[4] bei seiner Einwirkung auf Acetylaceton geschwefelte statt gechlorter Verbindungen, die sogar Endzweck der Reaktion[5] werden können.

Schwefeltetrachlorid.

Nach ANGER und BEHAL[6] wirkt Schwefeltetrachlorid auf Eisessig nach der Gleichung

$$SCl_4 + 2CH_3-COOH = 2CH_3-COCl + SO_2 + 2HCl$$

so ein, dafs er in Acetylchlorid übergeht. Man bringt zur Ausführung dieser Reaktion 2 Mol. Eisessig in einen Kolben und setzt ihnen 1 Mol. Schwefel oder Chlorschwefel zu, worauf man unter Abkühlung in einer Kältemischung Chlor einleitet, solange dieses absorbiert wird. Nachdem das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, erwärmt man den Kolben, destilliert unter Verwendung eines guten Kühlers und fängt das Destillat in einer mit Eis gekühlten Vorlage auf. Ströme von entweichendem salzsaurem und schwefligsaurem Gas führen sonst zu viel Acetylchlorid mit sich fort. Alsdann rektifiziert man die unterhalb 60° übergegangene Flüssigkeit, entzieht dem Destillat durch Schütteln mit Quecksilber oder fein verteiltem Kupfer

---

[1] *B.* 13. 222. — [2] *Ann.* 106. 302. — [3] *D. R.-P.* 74493.
[4] *Gazz. chim.* 24. 1. 350. — [5] *D. R.-P.* 71425. — [6] *B. Par.* 3. 2. 144.

einen schwefelhaltigen Körper, und eine nochmalige Destillation liefert reines Acetylchlorid in einer Ausbeute von 500 g Chlorid aus 600 g Säure.

Sulfurylchlorid.

Das Sulfurylchlorid SO_2Cl_2[1] führt bei der Einwirkung auf zahlreiche Körperklassen zu gechlorten Produkten, aber auch hier liegt die Gefahr vor, dafs sich schwefelhaltige Produkte bilden, und aufserdem lassen die Ausbeuten meist sehr zu wünschen übrig.

Allihn[2] liefs Sulfurylchlorid zu Acetessigester fliefsen. Die so erhaltene Flüssigkeit ging fast vollständig zwischen 193 und 195° über und erwies sich als Acetmonochloressigester, der nach der Gleichung

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 + SO_2Cl_2 = CH_3—CO—CHCl—COOC_2H_5 + SO_2 + HCl$$

entstanden war.

Roubleff[3] liefs zu 1 Mol. gut gekühltem Methylacetessigester langsam 1 Mol. Sulfurylchlorid tröpfeln. Nach Zufügen des ersten Drittels beginnt die Reaktion, die unter Entwickelung von salzsaurem und schwefligsaurem Gas so lange anhält, als die Zugabe des Sulfurylchlorids dauert. Nach Beendigung dieser erwärmt man auf dem Wasserbade, wäscht in ätherischer Verdünnung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet die ätherische Lösung mit Calciumchlorid, und kommt schliefslich durch fraktionierte Destillation zum reinen Chlormethylacetessigester.

Während dieses so ziemlich alles ist, was von der Einwirkung des Sulfurylchlorids auf aliphatische Körper bekannt ist, ist die auf aromatische Körper mehr untersucht. So erhielt schon Dubois[4] durch Erhitzen von Benzol mit ihm im Einschlufsrohr auf 150° Chlorbenzol,

$$C_6H_6 + SO_2Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2 + HCl,$$

und auf dem gleichen Wege aus Phenol Chlorphenol.

---

[1] Der merkwürdigen Kontaktwirkung eines organischen Körpers halber, auf welcher die beste Gewinnungsmethode dieser Verbindung beruht, sei dieselbe hier beschrieben. Behandelt man nämlich nach Schulze (*J. pr. Ch.* 2. 24. 168) Kampfer mit gasförmiger schwefliger Säure, so wird er anfangs oberflächlich feucht und zerfliefst, wie es schon Bineau beobachtete, darauf zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die noch bedeutende Mengen des Gases aufnimmt, und zwar bis 0,88 Teile vom Gewicht des Kampfers bei 725 mm Luftdruck. In diese Flüssigkeit, die durch schmelzendes Eis auf 0° gehalten wird, leitet man nunmehr trockenes Chlorgas, welches rasch absorbiert wird. Hat der Kampfer durch abwechselndes Behandeln mit beiden Gasen sein doppeltes Gewicht an Sulfurylchlorid sich zugesellt, dann vermag die Lösung beide Gase gleichzeitig zu absorbieren, und die Aufnahme und chemische Vereinigung des Gemisches erfolgt leicht und auch bei raschem Strome vollständig, wenn die Höhe der Flüssigkeitssäule eine genügende und die verteilende Wirkung der Einleitungsrohre eine gute ist. Beim Abdestillieren erhält man ein Produkt, welches fast stets etwas Kampfer enthält, doch gelingt es, bei Einhaltung möglichst niederer Temperatur bisweilen schon bei der ersten Rektifikation — es siedet bei 68,4° — reines Sulfurylchlorid zu erhalten. Seinen etwaigen Kampfergehalt verrät es beim Durchschütteln mit Wasser durch zurückbleibende weifse Flocken. Die sehr voneinander abweichenden Angaben über das Sulfurylchlorid haben Pawlewski (*B.* 30. 765) zu einer erneuten Untersuchung und genauen Feststellung seiner physikalischen Eigenschaften veranlafst.

[2] *B.* 11. 569. — [3] *Ann.* 259. 254. — [4] *Z. Ch.* 1866. 705.

27 Jahre später untersuchten Töhl und Eberhard[1] wiederum seine Einwirkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe ausführlich. Auch sie erhielten nur sehr schlechte Ausbeuten an gechlorten Kohlenwasserstoffen. Als sie es auf Piperidin[2] wirken liefsen, bekamen sie nach der Gleichung

$$4\,C_5H_{11}N + SO_2Cl_2 = SO_2N(C_5H_{10})_2 + 2\,C_5H_{11}N.HCl$$

Sulfopiperidid nebst salzsaurem Piperidin.

Reinhold[3] löste Resorcin in dem dreifachen Gewicht Äther und liefs langsam Sulfurylchlorid zutropfen. Durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches kam er zum Monochlorresorcin in einer Menge, die etwa der des angewandten Resorcins gleich war.

$$C_6H_4{<}^{OH}_{OH} + SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl{<}^{OH}_{OH} + SO_2 + HCl.$$

Ausführlich hat dann Peratoner[4] die chlorierende Wirkung des Sulfurylchlorids auf Phenole untersucht. Beim Phenol, Resorcin, Phloroglucin zeigte sich, dafs nicht mehr Chloratome in den Kern treten, als freie Hydroxyle vorhanden sind, und dafs diese sich in die Parastellung begeben. Die Chlorierung erfolgt mit und ohne Lösungsmittel ziemlich leicht und glatt, und um so energischer, je gröfser die Anzahl der Hydroxylgruppen ist. Dagegen konnten auf diesem Wege weder die Acetylester noch die Benzoylester der Phenole chloriert werden. Hydrochinon reagiert diesen Mitteilungen entsprechend wegen der besetzten Parastelle nicht direkt mit Sulfurylchlorid. Doch zeigte sich später, dafs sich, wenn man es in Äther[5] löst, ein Dichlorhydrochinon bildet.

Wenghöffer[6] liefs zu einer abgewogenen Menge von Sulfurylchlorid das äquivalente Quantum Anilin zufliefsen, das zur Mäfsigung der Einwirkung mit dem sechsfachen Gewichte Äther verdünnt war. Das Reaktionsprodukt erstarrte, und es zeigte sich nach schwieriger Reinigung durch Umkrystallisieren, dafs sich Trichloranilin nach der Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + 3\,SO_2Cl_2 = C_6H_2Cl_3NH_2 + 3\,SO_2 + 3\,HCl$$

gebildet hatte. Ausbeute nur 15 $^0/_0$ der Theorie.

Sulfuryloxychlorid.

Heumann und Köchlin[7] geben an, dafs man mit dem Sulfuryloxychlorid SO_3HCl die Umwandlung von Sulfosäuren in Sulfochloride ganz gut bewerkstelligen könne. Dagegen soll es wenig für die Herstellung eigentlicher Säurechloride geeignet sein. Heumann und Köchlin arbeiteten folgender Art. Sie mischten z. B. 97 g paratoluolsulfosaures Natrium (1 Mol.) mit 58,25 g Sulfuryloxychlorid (1 Mol.) $SO_2{<}^{Cl}_{OH}$ und trugen das Gemisch in Wasser ein, worauf sich 36,5 g Toluolsulfochlorid abschieden, sie blieben also weit hinter der theoretischen Ausbeute zurück.

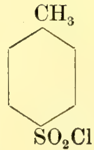
---

[1] *B.* 26. 2940. — [2] *B.* 27. 2012. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 17. 322.
[4] *B.* 27. *R.* 398. — [5] *B.* 28. *R.* 72. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 16. 449.
[7] *B.* 15. 1166.

Die Verwertung, die hernach das Toluolsulfochlorid in der Technik gefunden hat, hat dann ausführliche Untersuchungen zu dessen möglichst lohnender Darstellung zur Folge gehabt, die ergaben, dafs die HEUMANN-KÖCHLINsche Methode[1] in etwas abgeänderter Form die beste hierfür ist, weil sie sich quantitativ ausgestalten läfst.

Zu Sulfochloriden des Toluols und der entsprechenden Kohlenwasserstoffe können im allgemeinen 2 Methoden, eine direkte und eine indirekte, führen. Entweder sulfiert man das Toluol u. s. w. und verwandelt die erhaltenen Sulfosäuren in Chloride, oder man bedient sich des Chlorids der Schwefelsäure, um direkt vom Kohlenwasserstoff aus zu den Toluolsulfochloriden zu gelangen. Die indirekte Methode ist umständlich, und die direkte übertrifft sie bei weitem an Brauchbarkeit, wenn sie in folgender Art zur Anwendung gelangt.

Man läfst zu 400 kg auf 0^0 abgekühltes Sulfuryloxychlorid unter beständigem Rühren langsam 100 kg Toluol fliefsen, wobei zu beachten ist, dafs die Temperatur 45^0 nicht übersteigt. Nachdem alles Toluol eingetragen ist, wird das Gemisch noch während 12 Stunden unter Innehaltung der angegebenen Temperatur beständig gerührt. Alsdann giefst man das Reaktionsprodukt auf Eis, wobei die Sulfochloride des Toluols sich flüssig abscheiden, die durch Dekantieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden. Das auf diese Art gewonnene Gemisch von isomeren Chloriden stellt die theoretisch mögliche Menge dar, bezeugt also den quantitativen Verlauf der Reaktion. Nach 12stündiger Abkühlung auf -20^0 entfernt man alsdann das krystallisierbare Parachlorid



aus dem flüssigen Chlorid durch Absaugen des letzteren.

Das auf diese Weise erhaltene flüssige Chlorid, welches wohl die Orthoverbindung ist,

CH_3
SO_2Cl (?)

beläuft sich auf $60\,^0/_0$ der theoretisch möglichen Menge an Chloriden, eine Ausbeute, die früher[2] nie erreicht wurde.

Die ausgezeichnete Ausbeute wird hier dadurch erzielt, dafs das Toluol in einen grofsen Überschufs von Sulfuryloxychlorid, dessen untere Grenze die vierfache Gewichtsmenge ist, einfliefsen gelassen wird. Dadurch und durch die niedrige Reaktionstemperatur wird vermieden, dafs die bei der Bildung des Sulfochlorids nach folgenden Gleichungen:

$$C_7H_8 + SO_2{<}^{Cl}_{OH} = C_7H_7{-}SO_2Cl + H_2O$$

$$H_2O + SO_2{<}^{Cl}_{OH} = HCl + H_2SO_4$$

[1] *D. R.-P.* 98030. — [2] *B.* 12. 1848.

entstehende Schwefelsäure in statu nascendi sulfierend auf das Toluol einwirke. Die kleine Menge bei dem Prozefs gebildeter Schwefelsäure findet sich nämlich immer einer so grofsen Menge von Sulfuryloxychlorid gegenüber, dafs sie praktisch verschwindet. Hier ist somit der grofse Überschufs an Sulfuryloxychlorid zugleich Verdünnungsmittel für dasselbe (siehe Seite 141).

Mit Hilfe des Sulfuryloxychlorids kann man also von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus ohne alle Zwischenstufen zu Sulfosäurechloriden gelangen und zwar in quantitativer Ausbeute. Ist es da so undenkbar, dafs sich eine Arbeitsmethode finden liefse, mit deren Hilfe man mittels Phosgen von diesen Kohlenwasserstoffen aus direkt zu Säurechloriden im Sinne folgender Gleichung gelangt

$$C_6H_5-CH_3 + CO<^{Cl}_{Cl} = C_6H_4<^{COCl}_{CH_3} + HCl.$$

Auf Seite 362 erfuhren wir, dafs das Phosgen bereits in einem Falle eine entsprechende Verwendung findet, nämlich zur direkten Überführung tertiärer Basen in Säurechloride. Somit sind Anhaltspunkte vorhanden. Auf die Bedeutung, welche die Durchführung dieser Reaktion für den Weiterausbau der aromatischen Chemie haben würde, näher einzugehen, ist wohl überflüssig. Siehe auch Seite 225, sowie die Mitteilungen im Kapitel „Kondensation“ über Pentamethylbenzoesäure.

Thionylchlorid.

Das Thionylchlorid, dessen beste Darstellung MICHAELIS[1] beschrieben hat, ist ebenfalls von HEUMANN und KÖCHLIN[2] auf sein Verhalten zu einigen organischen Säuren geprüft worden. 10 g Buttersäure reagierten mit überschüssigem Thionylchlorid sofort und gaben 6 g Butyrylchlorid; 10 g Benzoesäure wurden damit am Rückflufskühler gekocht und lieferten 10 g Benzoylchlorid. Ausbeute also sehr gut.

Aber Thionylchlorid kann wie Schwefelchlorür (siehe Seite 381) den Eintritt von Schwefel in die Verbindungen veranlassen, was also auch hier zu bedenken ist. Löst man nämlich Anilin oder p-Toluidin in Benzol, fügt das gleiche Gewicht $SOCl_2$ hinzu, und erhitzt eine Stunde am Rückflufskühler, so bildet sich nach der Gleichung

$$C_6H_5.NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 2HCl$$

Phenylthionylamin, wie ebenfalls MICHAELIS[3] gefunden hat.

Bevor wir diesen Abschnitt über das Chlorieren schliefsen, wollen wir noch bemerken, dafs sich **Zinntetrachlorid** in Terpentinöl und in Schwefelkohlenstoff löst. Wenn es bisher auch keine Verwendung als chlorierendes Mittel gefunden hat, so mag es gerade in derartigen Lösungen trotzdem sehr dazu geeignet sein.

---

[1] *Ann.* 274. 185 und *B.* 28. 594. — [2] *B.* 16. 1627.
[3] *D. R.-P.* 59062.

Einführung von Chlor an die Stelle von Brom und Jod.

Das Chlor ist im stande, direkt die Stelle von Brom und Jod in manchen Verbindungen einzunehmen, indem es die anderen Halogene austreibt.

So kam Richter[1] zur β-Chlorpionsäure $CH_2Cl—CH_2—COOH$ durch Kochen von β-Jodpropionsäure $CH_2J—CH_2—COOH$ mit Chlorwasser.

Weitz[2] gelangte zum Tetrachlortiophen auf dem Wege, dafs er durch Dibromtiophen einen starken Chlorstrom bis zur vollständigen Austreibung des Broms leitete, wobei mit Eiswasser gekühlt ward, und hernach das Reaktionsprodukt längere Zeit mit alkoholischem Kali kochte, um Additionsprodukte zu zerstören. Schliefslich lieferte die fraktionierte Destillation das reine Tetrachlortiophen C_4Cl_4S.

Nach Biltz[3] erhält man, wenn man Dijodacetylen oder Tetrajodäthylen mit Chlor behandelt, unter Verdrängung des Jods stets sofort Hexachloräthan, ganz gleich, ob man einen Strom trockenen Chlorgases über die festen Substanzen, oder durch ihre Lösung in Chloroform leitet.

Zumeist wird man sich für solche Zwecke aber besser des Antimonpentachlorids, des Chlorjods, des Quecksilberchlorids und des Silberchlorids bedienen können. Von diesen Mitteln ist nach meinen Erfahrungen das Chlorsilber das geeignetste.

Von Henry[4] rührt die Verwendung des Antimonpentachlorids her. Erwärmt man nämlich nach ihm gechlortes Äthylenbromid $CH_2Br—CHClBr$ damit, so erhält man Monobromdichloräthan $CH_2Br—CHCl_2$, und ebenso geht Dibrommethan dadurch in Dichlormethan über.[5]

Auch folgende merkwürdige Beobachtung Linnemanns[6] sei angeführt. Als er Chlorjod aus einem zu einer Spitze ausgezogenen Scheidetrichter langsam unter Kühlung zur theoretischen Menge Isobutyljodid tropfen liefs, das Reaktionsprodukt mit Wasser wusch, trocknete und fraktioniert destillierte, zeigte sich, dafs unter Umlagerung tertiäres Isobutylchlorid

$$(CH_3)_2{=}CH-CH_2J + JCl = (CH_3)_3{\equiv}C-Cl + J_2.$$

entstanden war.

Quecksilberchlorid ist wohl das älteste für diesen Zweck verwendete Mittel. Denn Schlagdenhaufen[7] teilt bereits mit, dafs Jodäthyl beim Erhitzen mit wässeriger oder ätherischer Lösung von Quecksilberchlorid im Einschlufsrohr bei 100° vollständig in Chloräthyl umgewandelt wird, und nach Oppenheim[8] scheint diese Einwirkung des Quecksilberchlorids auf die Jodverbindungen der Alkoholradikale allgemein stattzufinden.

Linnemann[9] fand, dafs, wenn man 1 Teil Jodbutyl mit 3 Teilen Quecksilberchlorid im Einschlufsrohr auf 125° zwei Stunden erhitzt, dann mit Wasser wäscht, und das durch Chlorcalcium entwässerte Produkt fraktioniert destilliert, man ein Drittel vom Ausgangsmaterial an Chlorbutyl bekommt,

---

[1] *Z. Ch.* 1868. 451. — [2] *B.* 17. 795. — [3] *B.* 30. 1208. — [4] *Cr.* 97. 1491.
[5] *Ann. Ch. Ph.* 30. 271. — [6] *Ann.* 162. 19. — [7] *J. B.* 1856. 576.
[8] *Ann.* 141. 207. — [9] *Ann.* 161. 197.

und CLOEZ[1] erhielt beim Behandeln von Dichlorbromaceton $CHCl_2—CO—CH_2Br$ mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid Trichloraceton $CHCl_2—CO—CH_2Cl$.

Man kommt also weiter von bromierten und jodierten Körpern zu gechlorten in der Art, dafs man sie in Lösung mit Chlorsilber längere Zeit unter häufigem Schütteln behandelt. Unter Bildung von Brom- bezw. Jodsilber tritt dann Chlor an die Stelle dieser Halogene. Digeriert man z. B. nach CONRAD und ECKHARDT[2] die heifse wässerige Lösung von Oxychinaldinjodmethylat mit der nötigen Menge frisch gefällten Chlorsilbers und engt die abfiltrierte jodfreie Flüssigkeit etwas ein, so erhält man gut ausgebildete Krystalle von Oxychinaldinchlormethylat.

Gerade für derartige Zwecke ist das Chlorsilber besonders geeignet. Sehr viele Verbindungen addieren doch mit besonderer Leichtigkeit Jodmethyl, will man alsdann im Additionsprodukt das Jod durch Chlor ersetzen, was oft zu vorzüglich krystallisierenden Körpern führt, so erreicht man das durch Schütteln mit Chlorsilber mit allergröfster Leichtigkeit. In manchen Fällen mag auch die Lösung von Chlorsilber in konzentrierter Salzsäure recht verwendbar sein.

Im vorangehenden finden wir nähere Angaben über:

[1] *Ann.* 161. 197. — [2] *B.* 22. 74.

Jodieren.

Jodierungen werden wohl mit Jod in festem Zustande ausgeführt. Doch dient es weit häufiger dazu in gelöster Form, und dann meist in Gegenwart von oxydierenden Mitteln oder von Jodüberträgern.

Als Jodüberträger haben Verwendung gefunden:

Aluminiumjodid, Eisenchlorid, Eisenjodür, Phosphor.

Aufserdem jodiert man mit

Chlorjod, Jodphosphonium, Jodsäure, Jodstickstoff, Jodwasserstoffsäure, unterjodiger Säure, sowie durch Austausch von Jod gegen Chlor und Brom.

Das Allgemeinverhalten des Jods bei Jodierungen.

Vorauszuschicken ist, dafs das Jod, obgleich es in seinem Allgemeinverhalten dem Brom und Chlor so ähnlich ist, bei seiner Einwirkung auf gelöste organische Substanzen im Gegensatz zu diesen niemals direkt Substitutionsprodukte erzeugt. Hierauf hat KEKULÉ zuerst[1] ausführlich hingewiesen.

Der Grund ist darin zu suchen, dafs die bei der Substitution entstehende Jodwasserstoffsäure infolge ihrer geringen Beständigkeit sofort wieder den Zerfall des Derivates bewirkt, bezw. dessen Entstehung überhaupt verhindert. KEKULÉ wies geradezu nach, dafs Jodessigsäure, mit einer konzentrierten Lösung von Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, bereits in der Kälte unter Jodausscheidung wieder in Essigsäure übergeht

$$CH_2J—COOH + HJ = CH_3—COOH + J_2.$$

Daraus erklärt sich andererseits, dafs Basen sich direkt jodieren lassen, weil sie sich mit der Jodwasserstoffsäure im Entstehungsmomente zu einem Salz verbinden können, wodurch sie aus dem Prozesse eliminiert ist. So lieferte ihm Anilin bei der Jodierung direkt jodwasserstoffsaures Jodanilin

$$C_6H_5NH_2 + J_2 = C_6H_4JNH_2.HJ.$$

Aus dem gleichen Grunde können auch Salze, weil deren Base sogleich den Jodwasserstoff festzuhalten vermag, direkt jodierbar sein. Aber die Erfolge sind bei unlöslichen Salzen ganz ungenügende, während es bei wasserlöslichen Salzen sich anders verhalten kann, wie wir später sehen werden. BIRNBAUM und REINHERZ[2] liefsen z. B. Jod auf trockenes benzoesaures und salicylsaures Silber wirken, erhielten dabei wohl Jodbenzoesäure und Dijodsalicylsäure, aber in ganz ungenügender Ausbeute. Auch hatte BIRNBAUM[3] schon früher beobachtet, dafs aus trockenem Silberacetat auf diesem Wege überhaupt keine Jodessigsäure erhalten wird. SCHALL[4] suspendierte 20 g völlig trockenes Phenolnatrium in 300 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff und gab allmählich 45 g trockenes Jod zu. Es hatte sich wohl reichlich Jodphenol gebildet, dessen Trennung aber von den zugleich entstandenen Verbindungen recht umständlich ist.

Zur Eliminierung des Einflusses der Jodwasserstoffsäure in Gegenwart nicht basischer Körper hat man deshalb bisher stets Oxydationsmittel zugegeben, die den Wasserstoff der ersteren sofort oxydieren, so dafs sie überhaupt nicht

[1] *Ann.* 131. 122. — [2] *B.* 15. 457. — [3] *Ann.* 152. 116. — [4] *B.* 16. 1897.

zur Wirkung kommen kann. Neuerdings hat aber CLASSEN[1] empfohlen, in Lösungen von Borax und ähnlichem, also in Gegenwart von Natriumsalzen schwacher Säuren, zu arbeiten (siehe weiterhin), wo sich die Jodwasserstoffsäure sofort des Natriums bemächtigen kann, und diese neue sicher ausbaufähige Methode ist gewifs sehr der Beachtung wert.

Entfernen eines Überschusses von Jod.

Zum Entfernen eines Überschusses von zugesetztem Jod kann die das Jod so leicht lösende Jodkaliumlösung dienen. Auch kann man ihn mittels eines durchgeleiteten Dampfstromes abdestillieren oder die Lösung durch Zugabe von schwefliger Säure

$$2J + H_2SO_3 + H_2O = 2HJ + H_2SO_4,$$

Natriumthiosulfat

$$2J + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6,$$

oder Alkalien

$$6J + 6NaOH = 5NaJ + 3H_2O + NaJO_3$$

entfärben, also ihn auf chemischem Wege unschädlich machen. Auch Quecksilber nimmt ihn fort, wenn die Anwendung von Säure oder Alkalien nicht angebracht ist, auch beim Schütteln mit Quecksilber tritt nämlich infolge der Bildung von Jodquecksilber die Entfärbung von durch Jod gefärbten Lösungen in kürzester Frist ein. PARTHEIL[2] entfärbte eine jodhaltige Lösung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff

$$2J + H_2S = 2HJ + S$$

und verjagte dessen Überschufs mittels Kohlensäure.

Sollte Jodnatrium, welches sich bei einer Reaktion bildet, störend wirken, indem es Veranlassung zur Bildung einer unerwünschten Doppelverbindung giebt, so wird man so verfahren, wie wir es bei der Darstellung des Phtalimidjods $C_8H_4O_2.NJ$ angegeben finden. Man giebt in solchen Fällen gleichzeitig mit dem Jod so viel Brom oder Chlor zu, dafs sich statt Jodnatrium Brom- bezw. Chlornatrium bilden, welche zu solchen Doppelverbindungen nicht neigen werden.

Die für Jodierungen verwendeten Lösungs- und Oxydationsmittel.

Als Lösungsmittel für das Jod bezw. die zu jodierenden Substanzen haben Verwendung gefunden:

Aceton, Äther, Alkalische Flüssigkeiten, Alkohol.
Boraxlösung.
Eisessig.
Jodkaliumlösung.
Petroläther.
Schwefelkohlenstoff.
Wässerige Lösungen.

[1] *D. R.-P.* 86069. — [2] *B.* 24. 636.

Als Oxydationsmittel haben Verwendung gefunden:

Bleioxyd.
Jodsäure.
Quecksilberoxyd.
Salpetersäure.
Schwefelsäure.

Im folgenden werden wir nun die einzelnen Oxydationsmittel kennen lernen, wobei sich zugleich Gelegenheit zur Besprechung der für das Jod geeigneten Lösungsmitteln ergiebt. Daran soll sich dann die Darstellung von jodierten Verbindungen in neutralen und alkalischen Flüssigkeiten, sowie in Boraxlösung reihen.

Bleioxyd.

Löst man Orcin in Äther (6 Teile) und fügt Jod (2 Teile) hinzu, schüttelt bis alles Jod gelöst ist, und trägt dann allmählich fein gepulverte Bleiglätte ein, so erfolgt eine heftige Reaktion, und man erhält nach Stenhouse[1] Monojodorcin $C_7H_7JO_2$. Versetzt man die Lösung von 10 Teilen Resorcin und 24 Teilen Jod in 60 Teilen Äther nach und nach mit 110 Teilen Bleioxyd, so erhält man Monojodresorcin.

Jodsäure.

Nachdem Kekulé den Unterschied im Verhalten des Jods vom Chlor und Brom gegenüber organischen Körpern erkannt hatte, erhitzte er z. B. 20 g Benzol, 15 g Jod und 10 g Jodsäure im Einschlufsrohr auf 200—240° und erhielt nunmehr nach der Gleichung

$$5\,C_6H_6 + HJO_3 + 2\,J_2 = 5\,C_6H_5J + 3\,H_2O$$

das erwartete Jodbenzol.

Bringt man nach Clermont und Chautard[2] 200 g Aceton nebst 100 g Jod und 40 g Jodsäure in einen Kolben und erhitzt nach 8tägigem Stehen 2—3 Stunden am Rückflusskühler, so fällt auf Wasserzusatz Jodaceton C_3H_5JO, eine recht unbeständige Substanz, aus. Auch wollen sie nach dieser Methode[3] zufolge der Gleichung

$$5\,CH_3{-}CHO + J_4 + HJO_3 = 5\,CH_2J{-}CHO + 3\,H_2O$$

Jodaldehyd erhalten haben, nachdem das Gemisch acht Tage bis zum Verschwinden des Jods gestanden hatte.

Mit Hilfe von Jod und Jodsäure ist auch Lederer[4] von der Acetondikarbonsäure unter Kohlensäureabspaltung zum Perjodaceton gelangt:

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + 12\,J = \begin{array}{l} CJ_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CJ_3 \end{array} + 2\,CO_2 + 6\,HJ.$$

Zu einem Gemenge von 10 Teilen Acetondikarbonsäure, in der 10fachen Menge Wasser gelöst, und 20 Teilen Jod werden unter stetem Durchrühren

[1] *Ann.* 171. 310. — [2] *Cr.* 100. 745. — [3] *Cr.* 102. 109. — [4] *D. R.-P.* 95440.

allmählich 8 Teile Jodsäure hinzufügt. Die Einwirkung, welche sich rasch und glatt vollzieht, erfolgt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Um den Verlauf der Reaktion beherrschen zu können, ist es zweckmäfsig, leicht zu kühlen, da bei gesteigerter Temperatur das gebildete Perjodaceton unter Jodabscheidung sich zersetzt. Der Zusatz von Jodsäure hat stets zu erfolgen, wenn das hellgelbe Reaktionsgemenge sich orange zu färben beginnt. Sobald alles Jod verbraucht ist, ist die Einwirkung beendet. Das enstandene Perjodaceton wird dann sofort von der Lauge getrennt, gut ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Durch entsprechende Verminderung der Jodmenge kann die Einwirkung von Jod auf die Acetondikarbonsäure so geleitet werden, dafs niedrigere Jodierungsstufen des Acetons entstehen.

Quecksilberoxyd.

Hlasiwetz und Wesllsky[1] empfahlen bald nach Kekulés Mitteilungen an Stelle der Jodsäure die Verwendung eines leicht reduzierbaren Metalloxyds, dessen Jodid unlöslich ist. Als solches sollte sich nach ihnen am besten auf nassem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd eignen, was auch die Zukunft bestätigte, indem dieses das beliebteste Oxydationsmittel geworden ist.

Man trägt z. B. in eine in einem Kolben befindliche alkoholische Phenollösung Jod und Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in kleinen Portionen ein; vom Quecksilberoxyd immer nur so viel, dafs sich die braune Flüssigkeit wieder entfärbt. Die Reaktion verläuft dabei schnell und unter Erwärmen der Flüssigkeit, welches man durch Abkühlen mäfsigt. Wenn man die Materialien auch nach der Gleichung

$$2\,C_6H_6O + HgO + J_4 = 2\,C_6H_5JO + HgJ_2 + H_2O$$

verwendet, bildet sich doch immer etwas Dijodphenol, das man fast ausschliefslich erhält, wenn man die Körper im Verhältnis der Gleichung

$$2\,C_6H_6O + 2\,HgO + J_8 = 2\,C_6H_4J_2O + HgJ_2 + 2\,H_2O$$

aufeinander wirken läfst.

Töhl[2] gab 25 g Jod, 250 ccm Petroläther, 20 g Durol und 11 g Quecksilberoxyd zusammen. Nach dreiwöchentlichem Stehen wusch er die Lösung mit Natronlauge. Alsdann destillierte er den Petroläther ab, und auf dem Wege der fraktionierten Destillation kam er zum Joddurol (siehe Seite 401).

Classen[3] hält 50 g Carbazol mit 200 g gelbem Quecksilberoxyd und 200 g gepulvertem Jod in 2 Liter Alkohol 3 Stunden am Rückflusskühler im Sieden. Die siedende Lösung wird heifs filtriert und das Filtrat in 2 Liter Wasser, in dem, um eine Ausscheidung von Quecksilberjodid zu verhindern, 200 g Jodkalium gelöst sind, eingegossen. Das sich sofort abscheidende Dijodkarbazol $C_{12}H_7NJ_2$ wird abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Jod- oder Quecksilberreaktion mehr zeigt. Es ist rein aber amorph, läfst sich jedoch aus Alkohol oder Eisessig in Krystallen erhalten.

---

[1] *C.* 1870. 63. — [2] *B.* 25. 1522. — [3] *D. R.-P.* 81929.

Salpetersäure.

Dyer und Mixter[1] versetzten die Lösung von 10 g Oxanilid in 300 ccm kochendem Eisessig mit 24 g Jod und dann mit 25 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, und kamen so zum p-Dijodoxanilid

$$\begin{array}{l} CO-NH.C_6H_4J \\ | \\ CO-NH.C_6H_4J \end{array}.$$

Schwefelsäure.

Dafs auch Schwefelsäure von der Jodwasserstoffsäure in höherer Temperatur reduziert wird, folgt aus der Gewinnung der Tetrajodphtalsäure durch Juvalta,[2] der hierzu in folgender Weise verfährt.

10 kg Phtalsäureanhydrid werden in 60 kg rauchender Schwefelsäure von 50 bis 60 $^0/_0$ Anhydridgehalt oder der entsprechend gröfseren Menge einer schwächeren Säure gelöst, die Lösung auf 90—100^0 erwärmt, und nach und nach mit 40 kg Jod versetzt. Das Jod mufs vorsichtig eingetragen werden, da die Reaktion heftig ist, und das entweichende Schwefeldioxyd starkes Schäumen der Masse verursacht. Nachdem alles Jod zugesetzt ist, steigert man allmählich die Temperatur bis 180^0 und hält sie so lange bei, bis die Gasentwicklung aufgehört hat.

Die Reaktionsgleichung ist folgende

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + 4J + 4SO_3 = C_6J_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + 2SO_2 + 2H_2SO_4.$$

Das entstandene Tetrajodphtalsäureanhydrid sammelt sich in Form von schweren Krystallen am Boden des Reaktionsgefäfses an. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgelassen und der Bodensatz durch Waschen mit schwefligsäurehaltigem Wasser von anhaftender Schwefelsäure und von freiem Jod befreit.

Rupp,[3] der diese Methode im Laboratorium angewandt hat, brachte hierzu 5 g Terephtalsäure in einem geräumigen Erlenmeyerschen Kolben mit 40 g rauchender Schwefelsäure in Lösung. Diese rauchende Schwefelsäure stellt man sich so her, dafs man zu 100 Teilen der geschmolzenen Säure von 80$^0/_0$ Anhydridgehalt, wie sie der Handel liefert, 55 Teile konzentrierte Schwefelsäure setzt. Stärker rauchende Säure verkohlt die Terephtalsäure teilweise. Die Lösung der Terephtalsäure wird sodann im Ölbade auf 100^0 erhitzt, und portionsweise mit 20 g feingepulvertem Jod versetzt, wobei fortwährend mit einem Glasstabe gerührt werden mufs, um ein Festbacken zu hindern. Jeder Jodzusatz hat starkes Aufschäumen unter Entwickelung von schwefliger Säure zur Folge:

$$C_6H_4(COOH)_2 + 4SO_3 + 4J = C_6J_4(COOH)_2 + 2H_2SO_4 + 2SO_2.$$

Ist alles Jod eingetragen, so wird im Verlaufe weiterer 4—5 Stunden die Temperatur auf 175^0 gesteigert, bis schliefslich das Entweichen von schweflig-

---

[1] *Am. Ch.* 8. 352. — [2] *D. R.-P.* 50177. — [3] *B.* 29. 1629.

saurem Gas fast aufhört. Das erkaltete, durch Wasserzusatz abgeschiedene Reaktionsprodukt wird auf dem Wasserbade erhitzt, und mit verdünnter schwefliger Säure vom Rest Jod frei gewaschen. Die entstandene Rohsäure

```
      COOH
  J /    \ J
   |      |
  J \    / J
      COOH
```

ist reich an niedriger jodierten Säuren. Die Reinigung erfolgt mittels Esterifikation.

Rupp[1] erhielt auf diesem Wege auch das Hexajodbenzol C_6J_6. Zu seiner Darstellung löst man 3 g Benzoesäure in 30 g rauchender Schwefelsäure, erhitzt auf 120°, und trägt im Laufe einer halben Stunde portionsweise 20 g Jod ein. Nach 6 stündigem Erhitzen auf 180° gieſst man in kaltes Wasser

$$C_6H_5.COOH + 6J + 6SO_3 = C_6J_6 + 3SO_2 + 3H_2SO_4 + CO_2.$$

Das Hexajodbenzol befreit man von jodierten Benzoesäuren mittels Alkali und krystallisiert es um.

Auf die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure sind wohl auch folgende früheren Beobachtungen zurückzuführen.

Hammerich[2] übergoſs Jod-m-xylol mit der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und lieſs das Gemisch unter öfterem Schütteln 6 Wochen stehen. Darauf wurde die überschüssige Schwefelsäure vom Bodensatz getrennt, letzterer mit Wasser ausgewaschen, mit unterschwefligsaurem Natrium entfärbt und im Vakuum destilliert, was zur Gewinnung des Dijodxylols führte.

Auch nach Neumann[3] ist die Schwefelsäure ein Überträger, da es mit ihrer Hilfe gelingt, von manchen monosubstituierten zu disubstituierten Jodderivaten zu kommen. Zu 50 g konzentrierter Schwefelsäure fügte er 50 g Jodbenzol und erwärmte das Gemenge unter öfterem Schütteln 2 Stunden auf 170°. Das beim Erkalten erstarrte Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen, und nach der nötigen Reinigung ergab sein Rückstand 20 g reines Paradijodbenzol, dessen Entstehung die Gleichung

$$2C_6H_5J + H_2SO_4 = C_6H_4J_2 + C_6H_5SO_3H + H_2O$$

ausdrückt. Auch vom Jodtoluol und Jodphenol ausgehend wurden so Disubstitutionsprodukte erhalten.

Nach Töhl und Eckel[4] wird Dijodmesitylen selbst bei wochenlangem Stehen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen. Durch rauchende Schwefelsäure wird es dagegen leicht in Trijodmesitylen und Mesitylensulfosäure umgewandelt.

$$3C_6H.(CH_3)_3.J_2 + H_2SO_4 = 2C_6.(CH_3)_3.J_3 + C_6H_2(CH_3)_3.SO_3H + H_2O.$$

Biltz[5] teilt mit, daſs wenn man 5 g Dijodacetylen in 30 g Alkohol löst, und in die Lösung 50 g Schwefelsäure langsam eintropft, die Mischung

---

[1] *B.* 29. 1631. — [2] *B.* 23. 1635. — [3] *Ann.* 241. 37. — [4] *B.* 26. 1101.
[5] *B.* 30. 1206.

klar bleibt. Fällt man nach 24 Stunden durch Eingiefsen in Wasser aus und krystallisiert um, so erhält man 4 g Tetrajodäthylen. Also auch in der aliphatischen Reihe ist diese Reaktion und zwar mit fast quantitativer Ausbeute anwendbar.

Jodieren in neutralen und alkalischen Lösungen.

Gar merkwürdig ist die Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf die neutrale Lösung der Natriumsalze von Sulfinsäuren. Sie liefert mit ihnen die Jodide der betreffenden Sulfosäuren. So erhält man, wie OTTO und TRÖGER[1] gefunden haben, entsprechend der Gleichung

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2Na} + J_2 = C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2J} + NaJ$$

das Parotoluolsulfosäurejodid, wenn man zu einer nicht zu konzentrierten Lösung von toluolsulfinsaurem Natrium unter Umrühren eine Lösung von Jod in Weingeist setzt. Sofort wird letztere farblos, und es scheidet sich ein schön schwefelgelb gefärbter Körper aus, der das gesuchte Jodid ist. Man setzt nun weiter so lange Jodlösung hinzu, bis die Flüssigkeit dauernd gelblich gefärbt erscheint, und beseitigt den Überschuss des Jods zweckmäfsig durch nachträglichen erneuten Zusatz von etwas toluolsulfinsaurem Salz. Dann filtriert man, und trocknet das Jodid auf verglühtem Porzellan. 10 g Sulfinsalz lieferten 9 g Jodid statt der theoretischen 16 g.

In gleicher Weise erhielten sie Benzolsulfosäurejodid aus benzolsulfinsaurem Natrium.

Löst man 8,2 kg Eugenol[2] $C_6H_3{\begin{matrix} \diagup OH \\ -OCH_3 \\ \diagdown CH_2-CH{=}CH_2 \end{matrix}}$ in 700 Liter Wasser unter Zusatz von 2 kg Ätznatron und 2,7 kg Natriumkarbonat, und fügt dann 12 bis 13 kg Jod und 18 kg Jodkalium in 60 Liter Wasser gelöst hinzu, so scheidet sich reichlich das jodierte Eugenol ab. Da das Natriumkarbonat nur den Zweck hat, die entstehende Jodwasserstoffsäure abzustumpfen, so kann an seine Stelle auch Natriumacetat treten.

Vorzügliche Ausbeuten an jodierten Phenolen soll man nach dem Verfahren von MESSINGER und VORTMANN[3] erhalten. Erwärmt man nach ihnen eine alkalische Phenollösung auf 50 bis 60^0 und fügt einen gehörigen Überschufs von Jod hinzu (8 Atome Jod auf 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Kaliumhydroxyd gelöst), so fällt ein roter Niederschlag, der sich gröfstenteils in Kalilauge löst, worauf durch Fällung mit Säuren Trijodphenol $C_6H_3J_3O$ gewonnen wird. Thymol geht hierbei in die Dijodverbindung $C_{10}H_{12}J_2O$ über.

Noch weit bessere Resultate erhält man aber einem späteren Patent[4] zufolge — nämlich krystallisierte Verbindungen an Stelle häufig amorpher Körper — bei der Einwirkung von Jod und Alkali auf Phenole und deren Karbonsäuren, wenn man nicht mit überschüssigem Alkali, sondern mit einer ganz genau bestimmten Menge Ätzkali oder Karbonat in grofser Verdünnung arbeitet. So gestaltet sich die Gewinmung des Trijodkresols z. B. folgender Art: 1,52 kg o-Oxy-p-toluylsäure (m-Kresotinsäure) werden unter Zusatz von

---

[1] *B.* 24. 479. — [2] *D. R.-P.* 70058. — [3] *B.* 22. 2312. — [4] *D. R.-P.* 72996.

1,06 kg Natriumkarbonat in 1500 Liter Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 5,08 kg Jod und 5,08 Jodkalium in 20 Liter Wasser langsam versetzt. Nach 24 stündigem Stehen ist unter Kohlensäureabspaltung die neue Verbindung $C_6HJ_3—CH_3—OH$ abgeschieden und kann abfiltriert werden.

Auch kann man nach dem Verfahren von MESSINGER und VORTMANN unter bestimmten Bedingungen aus m-Kresol direkt rein kernsubstituierte, in der Hydroxylgruppe unveränderte Jodderivate erhalten. Man kommt so zum Trijodmetakresol, welches nach den vorher bekannten Verfahren also nur aus Kresotinsäure darstellbar sein sollte, wenn man folgender Art arbeitet:

Zu der Lösung von 10,8 kg m-Kresol[1] in 36 kg Natronlauge von 40° B und 500 Liter Wasser läfst man unter Umrühren die Lösung von 76,2 kg Jod in 76,2 kg Jodkalium und 200 Liter Wasser zulaufen. Nach einiger Zeit wird der abgeschiedene Niederschlag filtriert, etwas gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es ist reines Trijod-m-kresol.

Der Ersatz des am Stickstoff sitzenden Wasserstoffatoms im Phtalimid durch Jod über das Phtalimidnatrium gestaltet sich nicht ganz so einfach, wie der durch Chlor und Brom, den wir bereits kennen. Auch er wird in einer möglichst neutralen wässerigen Lösung von Phtalimidnatrium ausgeführt. Denn das Phtalimidjod zeigt eine grofse Neigung[2] sich mit Jodkali zu einer schwarzgefärbten unbeständigen Doppelverbindung umzusetzen, und so mufs dafür Sorge getragen werden, dafs das bei der Einwirkung auf das Phtalimidnatrium sich nach folgender Gleichung

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}NNa + J_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}NJ + NaJ$$

bildende Jodalkali entfernt wird. Man erreicht dieses, wie schon erwähnt wurde, indem man die Reaktion in Gegenwart von Chlor oder Brom vornimmt, folgender Art:

In eine kalt gehaltene Lösung von 100 g Phtalimid in 32 g Ätznatron und 7 Liter Wasser läfst man unter gutem Rühren eine Lösung von 86 g Jod und 56 g Brom in 100 g Bromnatrium und $^1/_2$ Liter Wasser einfliefsen. Das Jodphtalimid scheidet sich als weifser Niederschlag ab, welcher abgesaugt, gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Statt Jod und Brom getrennt anzuwenden, kann man auch Chlorjod oder Bromjod auf das Phatalimid zur Einwirkung bringen.

Löst man zufolge eines Patentes[3] 1 Teil Pyrrol in 10 Teilen Alkohol, giebt eine Lösung von 12 Teilen Jod in 240 Teilen Alkohol zu, läfst dieses Gemisch einen Tag stehen, und setzt alsdann die vierfache Menge Wasser zu, so fällt Tetrajodpyrrol krystallisiert aus. Die Gleichung soll sein:

$$C_4H_4NH + 8J = C_4J_4NH + 4HJ.$$

Jedenfalls bildet sich hierbei auch eine Verbindung der freiwerdenden Jodwasserstoffsäure mit Pyrrol, und so wird sich der Verlauf dieser Reaktion wenig glatt gestalten. Wir finden deshalb auch kurze Zeit darauf zur Gewinnung des Tetrajodpyrrols die Umsetzung von Tetrachlor- oder Tetrabrompyrrol mit Jodnatrium (siehe Seite 417) empfohlen.

[1] *D. R.-P.* 106504. — [2] *D. R.-P.* 102068. — [3] *D. R.-P.* 35130.

Jodieren in saurer Lösung.

Man findet auch, dafs jodierte Körper sich erst auf Säurezusatz zu den entsprechenden Lösungen bilden bezw. aus ihnen ausfallen. So stellt Riedel[1] ein Trijodderivat des Phenacetins $C_{20}H_{25}N_2O_4J_3$ folgender Art dar. Er versetzt eine Lösung von 200 g Phenacetin in 2250 g Eisessig mit 450 g Salzsäure von 38% und 1500 g Wasser, und sodann mit einer Lösung von 340 g Jod in 650 g Jodkalium und 650 g Wasser. Hierauf scheidet sich der neue Körper infolge der Anwesenheit der Salzsäure, ohne welche er überhaupt nicht entsteht, sogleich in braunroten Krystallen in einer Ausbeute von 580 g ab.

Jodieren in Gegenwart von Boraxlösung.

Classen[2] hat ein Tetrajodderivat des Phenolphtaleins in folgender Art erhalten, deren Besonderheit vornehmlich darin besteht, dafs die Gegenwart von freiem Alkali vermieden wird.

Erreicht hat er dieses so, dafs nicht in Gegenwart von Kalihydrat, Natronhydrat oder Ammoniak jodiert wird, sondern dafs das in wässerigen Lösungen von borsauren Salzen, worauf wir schon Seite 390 hinwiesen, Biboraten, Phosphaten oder Pyrophosphaten gelöste Phenolphtalein mit freiem Jod in Jodkalilösung, oder mit Jodkali und jodsauren Salzen unter Anwendung eines das Jod freimachenden Mittels, in Berührung gebracht wird.

Für diesen Zweck verwendbare Salze müssen mit dem zu jodierenden Material somit ein lösliches Alkalisalz bilden. Jedoch findet trotzdem die Jodierung bei dieser Operation nicht in saurer Lösung statt, da die in obengenannten Salzen enthaltenen Säuren, durch die Einwirkung des aus dem Jod entstehenden Jodwasserstoffs in Freiheit gesetzt, eine nachweisbar saure Reaktion der Flüssigkeit nicht hervorrufen. Besonderen Vorteil bietet hierbei, dafs das entstehende Jodderivat weit leichter zu reinigen ist, als bei seiner Darstellung in alkalischer Lösung.

Classen[2] löst z. B. 20 g Phenolphtalein in 3,5—4 Liter Wasser, welches 400 g Borax gelöst enthält, in der Wärme, und setzt dazu in der Wärme eine Lösung von 90 g Jod in 100 g Jodkalium und 500 ccm Wasser. Zuerst tritt bei noch alkalischer Reaktion der Flüssigkeit, welche von dem Überschufs der an sich alkalisch reagierenden borsauren oder biborsauren Salze herrührt, die blaue Lösungsfarbe des Tetrajodphtaleins auf, welche bei weiterem Zusatz von Jod in Gelb umschlägt, wobei sich gleichzeitig der Jodkörper abzuscheiden beginnt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Flüssigkeit dauernd die Jodfarbe behält. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wird im Dampfstrom von etwa anhaftendem Jod befreit, und ist sofort rein.

Anwendung von Jod in statu nascendi.

Um mit Jod in statu nascendi zu arbeiten, verfährt man etwa so, dafs man Jodkalium und jodsaures Kalium in Wasser löst, den zu jodierenden

---

[1] *D. R.-P.* 58409. — [2] *D. R.-P.* 86069 und *B.* 28. 1605.

Körper zugiebt, und nunmehr ansäuert, oder dafs man das Jod aus Jodkaliumlösung mittels Chlorkalk frei macht.

Wir erfuhren im vorangehenden, dafs Kekulé Jodbenzol durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Benzol im Einschlufsrohr herstellte. Zur Gewinnung jodierter Phenole verfuhr er hernach in folgender bequemeren Weise, dafs er Jod und Jodsäure in sehr verdünnter Kalilauge löste und den zu jodierenden Körper z. B. Phenol zugab, worauf er unter stetigem Umrühren die nötige Menge Salzsäure zufügte. Durch Vermehrung der molekularen Mengen von Jod und Jodsäure kann man dabei zu höher jodierten Körpern gelangen.

Kehrmann und Mascioni[1] versetzten eine bei 50° gesättigte Lösung von Oxynaphtochinon in Eisessig mit der nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure und dann unter Umschütteln portionsweise mit der gemischten wässerigen Lösung von Jodnatrium und Natriumjodat. Das anfangs ausgeschiedene Jod verschwindet fast momentan, und das Jodoxynaphtochinon

O
OH
J
O

scheidet sich als braungelbes sandiges Pulver aus. Der Rest fällt auf Wasserzusatz.

Wir lernten Seite 396 ein Verfahren zur Gewinnung von Trijod-m-kresol kennen, welches auf der Einwirkung einer Jodjodkaliumlösung auf in Natronlauge gelöstem Kresol beruht.

An Stelle des Jodjodkaliums[2] können nun auch Jodverbindungen in Gegenwart solcher Substanzen verwendet werden, die geeignet sind, das Jod in Freiheit zu setzen, was z. B. folgender Art zu erreichen ist. In 72 kg Natronlauge von 40° B, die mit etwa 500—600 Liter Wasser verdünnt sind, trägt man 76,2 kg Jod ein und fügt hierauf zur Reaktionsmasse unter Rühren die 10,8 kg m-Kresol und 132 kg Natronlauge von 40° B. Man versetzt nun weiter so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis die anfangs verschwindende Gelbfärbung der Lösung bestehen bleibt. Nach einigem Rühren wird filtriert, gewaschen u. s. w. Auch hier wird so reines Trijod-m-kresol erhalten. Man hat also zur Herstellung der Verbindung auf 1 Mol. Kresol 3 Mol. Natronlauge sowie 6 Atome Jod zu verwenden.

Während in diesem Verfahren das in der Natronlauge gelöste Jod durch Säure in Freiheit gesetzt wird, kann man es aus einer Jodkaliumlösung auch mittels Chlorkalklösung freimachen. So löst Degener[3] Resorcin unter Zusatz von etwas überschüssigem Alkali in ziemlich viel Wasser, fügt dann Jodkalium im Überschufs zu, d. h. mehr, als die nunmehr hinzuzufügende Chlorkalklösung zersetzen würde. Durch Zusatz der letzteren färbt sich die

---

[1] *B.* 28. 346. — [2] *D. R.-P.* 106504. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 20. 326.

Flüssigkeit unter Ausscheidung von Kalkhydrat bei Mangel an freiem Alkali gelb bis braun. Sobald aller Chlorkalk eingetragen ist, fügt man vorsichtig unter Rühren Salzsäure hinzu, bis der ausgeschiedene Kalk wieder gelöst ist. Hat man hierbei durch richtige Abmessung des Alkalizusatzes und gehörige Verdünnung möglichst alle Erwärmung vermieden, so erhält man eine weifse flockige Fällung von reinem Trijodresorcin $C_6HJ_3(OH)_2$.

Der Prozefs der Jodübertragung scheint nach DEGENER nach folgender Gleichung vor sich zu gehen, in welche das von vornherein zur Abstumpfung der Jodwasserstoffsäure zugesetzte Alkali nicht mit aufgenommen ist

$$6\,CaOCl_2 + 12\,KJ + 2\,C_6H_4(OH)_2 + 12\,HCl$$
$$= 6\,HJ + 6\,CaCl_2 + 12\,KCl + 6\,H_2O + 2\,C_6HJ_3(OH)_2.$$

Er würde nach ihm so bei Anwendung neutralen Chlorkalks erfolgen. Da die Lösung desselben sich aber bekanntlich nach einiger Zeit unter Bildung von Sauerstoff und chloriger Säure partiell zersetzt, so wird bei Anwendung alter Chlorkalklösung ein schmutzig-rotes, schwer zu reinigendes Trijodresorcin erhalten. Die Gleichung könnte in solchem Falle etwa diese Form annehmen:

$$5\,CaOCl_2 + 2\,HClO_2 + 12\,KJ + 2\,C_6H_4(OH)_2 + 12\,HCl$$
$$= 6\,HJ + 5\,CaCl_2 + 12\,KCl + 6\,H_2O + 2\,C_6HJ_3(OH)_2 + 2\,HCl + O_3.$$

Der dabei entstehende Sauerstoff wirkt vermutlich in statu nascendi oxydierend auf das Resorcin, und dem Oxydationsprodukt lagert sich das gleichzeitig freigewordene Jod an.

Aus diesen theoretischen Betrachtungen ergiebt sich also, dafs man womöglich aus im Dunkeln aufbewahrt gewesenem trockenem Chlorkalk hergestellte frische Lösungen benutzen mufs, um hier Nebenreaktionen zu vermeiden.

CLAUS[1] erhitzt 40 g o-Oxychinolinanasulfosäure, welche 1 Mol. Krystallwasser enthält, und 12 g Kaliumkarbonat in einem geräumigen Kolben mit 350—400 ccm Wasser. Zu der erhaltenen gelben Lösung werden 27,5 g Jodkalium in konzentrierter wässeriger Lösung gegeben und nun in 4 bis 5 Portionen 46,8 g eines 25 % aktives Chlor enthaltenden Chlorkalks unter Schütteln und ununterbrochenem Kochen der über freier Flamme siedenden Flüssigkeit eingetragen. Nachdem das Kochen sodann noch 15—20 Minuten fortgesetzt ist, bringt man den Brei in eine in einer Kältemischung stehende Schale. Hier wird nun die eigentliche Jodierung bei guter Weiterkühlung unter tüchtigem Rühren durch Zulaufenlassen von zuerst 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,025 und hernach noch 45 ccm rauchender Salzsäure ausgeführt. Die angewandte Menge Säure genügt zur Bindung des Kalis und Kalks des Breies mit Ausnahme derjenigen Menge, die der in Reaktion gebrachten Sulfonsäuremenge entspricht, aus deren jodiertem Salz der Brei schliefslich besteht. Durch Filtration vom flüssigen befreit, zersetzt man ihn durch Salzsäure, worauf die Metajodoxychinolinsulfosäure in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Bekanntlich liefern sehr viele namentlich wasserlösliche Körper der aliphatischen Reihe Jodoform, wenn man zu ihrer Lösung Jodjodkaliumlösung

[1] *D. R.-P.* 72942.

und hernach Natronlauge setzt. Zur Darstellung von Jodoform löst man jedoch am besten[1] 50 Teile Jodkalium, 6 Teile Aceton und 2 Teile Ätznatron in 2 Liter Wasser, und fügt so lange von einer Natriumhypochloritlösung zu, als noch eine Vermehrung des Niederschlages wahrnehmbar ist. Die grofse Menge der Alkalisalze in der Lösung beeinträchtigt die Bildung des Jodoforms in keiner Weise.

Nach Robineau und Rollin[2] soll alkalische Natriumhypochloritlösung aus Jodoform Tetrajodkohlenstoff bilden, wenn ihr Jodkalium zugesetzt wird, die Ausbeute läfst aber alles zu wünschen übrig.

Wir erfuhren Seite 396, wie nach dem Verfahren von Vortmann und Messinger nebst seinen Verbesserungen jodierte Phenole erhalten werden.

Sehr merkwürdig ist, dafs eine geringe Abänderung dieses Verfahrens dahin führt, dafs die Jodierung nicht nur im Kern statthat, sondern sich auch auf den Hydroxylwasserstoff des betreffenden Phenols erstreckt.

Diese Abänderung besteht darin, dafs man das Jod in statu nascendi zur Wirkung bringt.

Man erhält z. B. Jodthymoljodid[3]

$$C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\\OH\end{matrix} + 4J = C_6H_2J{<}\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\\OJ\end{matrix} + 2HJ,$$

indem man zu einer wässerigen Lösung von Jod in Jodalkalien eine alkalische Lösung des Phenols bei 10—30° fliefsen läfst, und zu dieser alkalischen Lösung Jod frei machende Mittel wie Chlor, Chlorkalk, Natriumhypochlorit setzt. In derselben Weise lassen sich auch Jodsalicylsäurejodid[4] $C_6H_3J{<}\begin{matrix}COOH\\OJ\end{matrix}$ und ähnliche Verbindungen gewinnen.

Jodierung mittels Addition von Jod an ungesättigte Verbindungen.

Von der Addition des Jods an ungesättigte Verbindungen werden die allgemeinen Regeln gelten, die wir Seite 297 bereits über derartige Additionen mitgeteilt haben.

Die älteste Beobachtung auf diesem Gebiete rührt wohl von Faraday[5] her, der zuerst Äthylenjodid durch Stehen von Äthylen mit Jod im Sonnenlicht erhielt:

$$CH_2{=}CH_2 + J_2 = CH_2J{-}CH_2J.$$

An dreifache Bindungen gelingt es nur 2 Atome Jod direkt heranzubringen.

Erhitzt man z. B. Propargylsäure[6] $CH{\equiv}C{-}COOH$ mit der molekularen Menge Jod selbst in Chloroformlösung 6 Stunden auf 100°, so bekommt man doch nur Dijodakrylsäure $CHJ{=}CJ{-}COOH$.

[1] *B. Par.* 51. 4. — [2] *B.* 27. *R.* 397.
[3] *D. R.-P.* 49739. — [4] *D. R.-P.* 52833.
[5] *Poggend. Ann.* 5. 325. — [6] *B.* 24. 4120.

Die Addition gleicher Moleküle Phenylpropiolsäure und Jod verläuft ohne Anwendung besonderer Hilfsmittel sehr langsam

$$C_6H_5-C\equiv C-COOH + J_2 = C_6H_5-CJ=CJ-COOH.$$

Läfst man nämlich beide selbst unter Zuhilfenahme von Sonnenlicht einen Monat in Schwefelkohlenstofflösung stehen, so ist die Vereinigung noch keine vollständige. Die in der Zeit entstandene Dijodzimtsäure[1] scheidet sich in Krystallen am Boden ab. Später[2] fanden dann LIEBERMANN und SACHSE,[2] dafs wasserfreies Eisenjodür diese Addition aufserordentlich begünstigt. Dieses erwies sich von mehreren versuchsweise benutzten Substanzen als das vorteilhafteste, obgleich es seinerseits in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist.

Etwa 10 % desselben vom Gewichte der verwendeten Phenylpropiolsäure gerechnet, der kalten Schwefelkohlenstofflösung zugefügt, genügten, um von 10 g Phenylpropiolsäure ausgehend in 24 Stunden 3,5 g Dijodzimtsäure zu erhalten, während nach 10 Tagen die Umsetzung so gut wie quantitativ war.

Mit Hilfe dieses Jodüberträgers ist es ihnen gelungen, auch an die Stearolsäure und Behenolsäure, welche dreifach gebundenen Kohlenstoff enthalten, Jod zu addieren. Dabei nehmen die Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform öfter eine braune statt der roten Farbe, die man sonst an ihnen gewöhnt ist, an.

Aber selbst in Gegenwart dieses Verstärkungsmittels widerstanden die Zimtsäure, Erukasäure, Piperinsäure u. s. w., alles Säuren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff, der Addition. Sie gelang jedoch leicht und schnell, als z. B. unter Verzicht auf jedes Lösungsmittel Behenolsäure mit molekularen Jodmengen und etwas Eisenjodür $^1/_2$—1 Stunde auf 100° erhitzt wurde. Phenylpropiolsäure erforderte nach diesem Verfahren behandelt eine Temperatur von 140—145°.

Joddurol, dessen zeitraubende Darstellung auf nassem Wege schon Seite 392 erwähnt ist, erhält man ebenfalls in kürzester Frist, wenn man Durol mit Jod unter allmählichem Eintragen von Quecksilberoxyd, bis das Halogen verbraucht ist, zusammenschmilzt.[3]

FISCHER erwärmte Tolan,[4] welches in Chloroform oder Schwefelkohlenstofflösung von Jod nicht angegriffen wird, mit trockenem Jod bis zum Schmelzpunkt desselben. Es findet lebhafte Wechselwirkung statt, und die Schmelze erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Aus ihr zieht kaltes Chloroform unverändertes Tolan und Jod aus, während der Rückstand sich nach dem Umkrystallisieren als Tolanjodid $C_{14}H_{10}J_2$ erweist.

Ein Zusatz von Eisenjodür oder Quecksilberoxyd würde also den neueren Erfahrungen zufolge derartige Einwirkungen gewifs sehr begünstigen.

Sehr genau hat BILTZ[5] die Verhältnisse der Darstellung des Dijodacetylens und Tetrajodäthylens nebst denen des Dijodäthylens untersucht, und diese ehemals schwer erhältlichen Körper in beliebigen Mengen leicht zugänglich gemacht, wobei er das inzwischen Handelsware gewordene Calciumkarbid in ausgezeichneter Weise als Ausgangsmaterial benutzte. Sehen wir uns die Entwickelungsgeschichte der Darstellung dieser Körper näher an, sie wird in vieler Beziehung Anregung geben können.

---

[1] *B.* 24. 2588. — [2] *B.* 24. 4113. — [3] *B.* 25. 1523.
[4] *Ann.* 211. 233. — [5] *B.* 24. 1201.

Dijodacetylen hat zuerst BEREND[1] unter Händen gehabt. Er erhielt es durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Acetylensilber, sah es jedoch für ein Dijodadditionsprodukt des Acetylens an. Dafs die Substanz aber wasserstofffrei ist, erkannte v. BAEYER[2] und erklärte sie für das Dijodacetylen. Das von BEREND dargestellte Präparat schmolz bei 74°, war gelb gefärbt und zeichnete sich durch seinen aufserordentlich widerlichen Geruch aus. BILTZ fand dann, dafs ein so gewonnenes Präparat durchaus nicht einheitlich ist, sondern wechselnde Mengen — bis zu 30 % — von Tetrajodäthylen enthält.

Tetrajodäthylen erhielten zuerst HOMOLKA und STOLZ[3] in geringer Ausbeute bei der Einwirkung von wässeriger Jod-Jodkaliumlösung auf Acetylenkupfer als gelbe, geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkt 165°; ferner gewannen sie es bei dem Versuch, Jodpropargylsäure aus der Kupferverbindung des propargylsauren Kaliums darzustellen. Auch dies Präparat ist nicht rein gewesen, da der reine Körper um 22° höher schmilzt. Rein wurde Tetrajodäthylen zuerst von MAQUENNE und TAINE[4] durch Addition von Jod an das BERENDsche Dijodacetylen in Schwefelkohlenstofflösung erhalten.

Ein Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodäthylen erhielt MAQUENNE,[5] als er zu einem Gemisch von Bariumkarbid, Jod und Benzol Wasser tropfen liefs. Die Ausbeute an diesem Gemisch betrug etwa 20 %, auf das angewandte Jod berechnet; der Rest des Jods wurde an Barium gebunden.

Durch folgende Modifikation dieses Verfahrens, wobei er das Bariumkarbid durch das jetzt leicht erhältliche Calciumkarbid ersetzte, gelang es BILTZ, die Ausbeute auf etwa 85—90 % zu erhöhen.

50 g Jod wurden unter Erwärmen in einer konzentrierten wässerigen Lösung von 25 g Jodkalium gröfstenteils gelöst; die Lösung wurde in einem dickwandigen Becherglase, einem sogen. Filtrierstutzen, auf etwa 0° abgekühlt. Unter andauerndem Umrühren mit einer Turbine wurde nun grobgepulvertes Calciumkarbid in kleinen Portionen zugesetzt. Alsbald machte sich ein die Schleimhäute heftig reizender, aufserordentlich stechender Geruch bemerkbar — ein Zeichen, dafs die Bildung von Dijodacetylen begonnen hatte. Diese geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_2Ca + 4\,J = C_2J_2 + CaJ_2$$
$$C_2Ca + 6\,J = C_2J_4 + CaJ_2.$$

Nach kaum einer Viertelstunde war die Flüssigkeit entfärbt, also kein freies Jod mehr vorhanden. Wie aus den Gleichungen hervorgeht, ist eine reichliche Menge Jod durch den Verlauf der Reaktion selbst am Calcium gebunden; gröfsere Mengen sind dadurch verloren gegangen, dafs ein Teil des Calciumkarbids mit Wasser sich zu Calciumhydroxyd und Acetylen umgesetzt, und das Calciumhydroxyd sich mit dem freien Jod zu Calciumjodid und Calciumjodat verbunden hat.

Um das an den Kalk gebundene Jod der Reaktion zugänglich zu machen, wurde eine warme Lösung von 35 g Kaliumjodat in 150 g Wasser und nach dem Abkühlen mit Eis eine kleine Menge roher Salzsäure zugefügt, so dafs schwach saure Reaktion eintrat und die Masse sich durch

---

[1] *Ann.* 135. 257. — [2] *B.* 18. 2275. — [3] *B.* 18. 2283.
[4] *Apothek.-Zeitg.* 8. 613. — [5] *B. Par.* 3. 7. 777; 9. 643.

etwas in Freiheit gesetztes Jod gelbbräunlich färbte. Jetzt wurde wieder etwas Calciumkarbid eingetragen; wenn Entfärbung eingetreten war, wieder etwas Salzsäure, dann wieder Calciumkarbid und so fort, bis auf weiteren Zusatz von Salzsäure nur noch eine minimale Gelbfärbung sich zeigte. Die Reaktion ist in vier bis fünf Stunden beendigt.

In dieser Weise ist es möglich, fast alles Jod zu der gewünschten Reaktion zu verwenden. Die Masse wird zum Schlufs schwach angesäuert, auf einem grofsen Saugtrichter scharf abgesogen und zur Entfernung der Wasserreste mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrierrückstand wird das Jodkohlenstoffgemisch mit kochendem Äther ausgezogen; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine grau-gelbliche Masse. Das Abdestillieren des Äthers ist auf einem Wasserbade bei gelinder Temperatur auszuführen, weil das Reaktionsprodukt bei stärkerem und zu langem Erwärmen Neigung zu momentaner Zersetzung zeigt. Bei Verwendung der angegebenen Mengen erhält man 84 g Ausbeute.

Das so erhaltene Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodacetylen trennt man am besten so, dafs man 50 g Rohprodukt mit etwa 250 g Wasser aus einem grofsen Fraktionierkolben, an den ein langer Kühler nebst Vorlage angesetzt sind, aus einem Wasserbade unter ca. 100 mm Druck destilliert. Ohne die Druckverminderung tritt während der Destillation leicht eine spontane explosionsartige Zersetzung des Dijodacetylens unter Verkohlung und reichlicher Jodabscheidung ein. Das Dijodid verflüchtigt sich aber unter diesen Bedingungen leicht mit den Wasserdämpfen, während das Tetrajodid vollständig zurückbleibt.

Will man Tetrajodäthylen nach der angegebenen Methode, ohne erst das Dijodacetylen zu isolieren, darstellen, so kocht man das abgesogene Reaktionsprodukt statt mit Äther mit Toluol aus, filtriert und trägt in die siedende Lösung so lange Jod ein, bis die Flüssigkeit eben einen geringen Überschufs davon enthält. Das im Rohprodukt enthaltene Dijodacetylen addiert unter diesen Bedingungen momentan ein weiteres Molekül Jod, worauf beim Erkalten das Tetrajodäthylen auskrystallisiert.

Läfst man Dijodacetylen mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung stehen, so erfordert die Addition mehrere Tage.

Zur Darstellung von Dijodäthylen CHJ=JHC verfährt Biltz[1] so, dafs er in einen grofsen Erlenmeyerschen Kolben 100 g fein zerriebenes Jod giebt, und dieses mit 200 g absolutem Alkohol übergiefst. Bis über die Oberfläche des Alkohols reicht ein Glasrohr, welches durch einen dichtschliefsenden Stopfen geführt ist, der aber erst fest aufgesetzt wird, nachdem das Acetylengas alle Luft aus dem Kolben verdrängt hat. In dem Mafse, als nunmehr das Acetylengas absorbiert wird, strömt es aus dem Entwickeler nach, und nach 3—4 Tagen hört die Absorption auf. Jetzt giefst man den Kolbeninhalt in Wasser, entfernt den Überschufs des Jodes durch Natronlauge, und erhält nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol etwa 85 g Dijodäthylen.

Auch Einwirkung von Jod auf die Silber- oder Kupferverbindung mancher Körper führt zum Ziele.

[1] *B.* 30. 1207.

LIEBERMANN[1] schüttelte trockenes Allylensilber mit ätherischer Jodlösung, solange noch Entfärbung eintrat, setzte dann die gleiche Jodmenge nochmals zu, und liefs das ganze in einer verschlossenen Flasche 8 Tage stehen. Nach Entfernen des noch vorhandenen Jods durch Schütteln mit ein wenig Kalilauge wurde der Äther abdestilliert, dessen Rückstand zu Trijodpropylen $C_3H_3J_3$ (vielleicht auch Trijodpropan $C_3H_5J_3$) erstarrte. COMSTOCK und KLEEBERG[2] erhielten durch Einwirkung von trockenem Jod gelöst in Chloroform auf im gleichen Mittel aufgeschwemmtes Formanilidsilber das Jodformanilid $HCO—JN—C_6H_5$.

v. BAEYER[3] fügte zu der noch feuchten Kupferverbindung des Propargylsäureesters eine Lösung von Jod in Jodkalium, solange die Farbe des Jods schnell verschwand. Der entstandene Niederschlag wurde durch Abpressen von Wasser befreit und nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol zwanzigmal mit Äther ausgezogen. Dieser hinterliefs nach dem Verdunsten den Jodpropargylsäureester $J—C \equiv C—COO.C_2H_5$.

Weiter addieren alle Alkaloide direkt Jod (ebenso Chlorjod siehe im nächsten Kapitel), wenn man Lösungen der Salze der Alkaloide mit der entsprechenden Menge von Jod in Jodkalium gelöst, versetzt; JÖRGENSEN[4] erhielt sogar Tarkoninheptajodid $C_{12}H_{12}NO_3J_7$. Auch Tetrammoniumbasen zeigen diese Eigenschaft, wie das Teträthylammoniumtrijodid MARQUARTS[5] beweist. EINHORN[6] fällte das von ihm in Lösung erhaltene Anhydroecgonin mit in Jodwasserstoff gelöstem Jod geradezu quantitativ als Perjodid.[7]

Auch den Metallverbindungen der Säureamide ist diese Additionsfähigkeit eigen. So gewannen TAFEL und ENOCH[8] Acetamidquecksilberjodid $(CH_3CONH)_2HgJ_2$ und ähnliche Verbindungen. Ein Gleiches gilt von den Imiden, denn wenn man in eine erwärmte Lösung von 20 Teilen Succinimid[9] in 100 Teilen Eisessig eine solche von 25 Teilen Jod und 16 Teilen Jodkalium in 30 Teilen Wasser einfliefsen läfst, scheidet sich das Jodderivat

$$\left(\begin{array}{l} CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CO \end{array} \!\!>\! NH\right)_4 J_3JK \quad \text{aus.}$$

Jodieren in Gegenwart von Jodüberträgern (?).

Als Jodüberträger haben folgende Verwendung gefunden:

Aluminiumjodid.
Eisenchlorid, Eisenjodür.
Phosphor.

---

[1] *Ann.* 135. 273. — [2] *Ann. Ch.* 12. 500. — [3] *B.* 18. 2274.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 1. 433. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 2. 433. — [6] *B.* 20. 1221.
[7] Es mag an dieser Stelle noch mitgeteilt werden, dafs Alkaloide auch Wasserstoffpolysulfid addieren. Versetzt man z. B. nach SCHMIDT (*Ar.* 25. 149 und 28. 631) eine mäfsig warme alkoholische Lösung von Berberinchlorhydrat oder -sulfat mit gelbem Schwefelammonium, so scheiden sich alsbald braune Krystalle eines Berberinpolysulfids $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_6$ aus, und Strychnin liefert unter denselben Bedingungen $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2S_6$.
[8] *B.* 23. 1552. — [9] *D. R.-P.* 74017.

Von ihnen hat nur der Phosphor grofse Wichtigkeit erlangt. Ihre im Verhältnis zu Brom- und Chlorüberträgern so geringe Zahl zeigt, dafs bisher auf diesem Gebiete wenig erreicht worden ist. Vielleicht steht hier noch mancher Erfolg in Aussicht, wenn auch im grofsen ganzen beim Jodieren den Überträgern die Oxydationsmittel für die Jodwasserstoffsäure überlegen sein werden.

Ja es ist die Frage, ob die Jodüberträger Überträger des Jods in dem Sinne, wie es Brom- oder Chlorüberträger giebt, überhaupt sein können. Sie müssen doch im Gegensatze zu letzteren nicht nur durch ihre Gegenwart die Substitution erleichtern, sondern insofern mit in die Reaktion eingreifen, als sie für die gleichzeitige Entfernung der durch den Prozefs selbst entstehenden Jodwasserstoffsäure, die die Substitution unmöglich machen würde, sorgen.

Aluminiumjodid. Eisenchlorid. Eisenjodür.

Gustavson[1] hat speziell die geringe Brauchbarkeit des Aluminiumjodids als Jodüberträger festgestellt.

Auch vom Eisenchlorid ist nicht viel zu hoffen, denn wie Lothar Meyers[2] Versuch zeigt, erfolgt die Einwirkung von Jod auf Benzol in seiner Gegenwart im Einschlufsrohr wahrscheinlich nach der Gleichung

$$3\,C_6H_6 + 3\,J_2 + FeCl_3 = 3\,C_6H_5J + 3\,HCl + FeJ_2 + J.$$

Der Verlauf der Reaktion ist also kompliziert und scheint auch wenig sicher.

Das Eisenjodür hat bisher nur als die Addition von Jod an ungesättigte Verbindungen beförderndes Mittel Anwendung gefunden, und lernten wir es schon in diesem Zusammenhange Seite 401 kennen.

Phosphor.

In Gegenwart von Phosphor läfst man das Jod hauptsächlich auf Alkohole, oder alkoholische Hydroxyle enthaltende Körper wirken, die dadurch in gejodete Verbindungen übergehen.

Man kann sowohl gelben wie roten Phosphor verwenden. Die aufserordentliche Heftigkeit, mit welcher die Reaktion in Gegenwart des ersteren verläuft, läfst die Benutzung des roten Phosphors im allgemeinen weit angebrachter erscheinen.

Sehen wir uns den Allgemeinverlauf der Reaktion beim Methylalkohol und der Milchsäure an

$$3\,CH_3.OH + P + J_3 = 3\,CH_3J + PO_3H_3$$
$$3\,CH_3{-}CH.OH{-}COOH + P + J_3 = 3\,CH_3{-}CHJ{-}COOH + PO_3H_3.$$

Als Nebenprodukt entsteht somit phosphorige Säure.

Das Verfahren rührt von Serullas[3] her.

Die Darstellung von Jodäthyl aus Alkohol gestaltet sich unter Verwendung des Phosphors folgender Art, und reihen wir hier die besten Methoden zur Gewinnung dieses so viel gebrauchten Körpers an.

---

[1] *B.* 9. 1607. — [2] *Ann.* 231. 195. — [3] *Ann. Ch. Ph.* 25. 223.

Das Jodäthyl ist zuerst von GAY-LUSSAC im Jahre 1835 dargestellt worden.

Nach HOFMANN[1] verfährt man bei Anwendung gelben Phosphors folgendermaſsen: Man übergieſst ihn in einer tubulierten Retorte mit etwa dem vierten Teil des anzuwendenden Alkohols; der Hals der Retorte mündet in einen guten Kühlapparat, während durch den Tubulus ein Scheidetrichter führt. Man erhitzt nunmehr die Retorte im Wasserbade und läſst, sobald der Phosphor geschmolzen ist, eine Lösung von Jod in den übrigen drei Vierteilen des Alkohols langsam aus dem Trichter in die Retorte treten. Augenblicklich erfolgt die Reaktion, und eine Lösung von Jodmethyl in Alkohol destilliert fast ebenso schnell über, als die Lösung von Jod im Alkohol einströmt. Das Jod ist verhältnismäſsig wenig löslich im Alkohol, es bleibt daher nach Verwendung der ganzen disponiblen Alkoholmenge stets eine sehr beträchtliche Quantität ungelöst; es löst sich dagegen mit auſserordentlicher Leichtigkeit im Jodmethyl, und man braucht daher nur das erste Destillationsprodukt auf das zurückgebliebene Jod zu gieſsen, welches alsbald gelöst und, durch den Trichter flieſsend, augenblicklich in Jodmethyl verwandelt wird. Das Destillat wird schlieſslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Geeignete Verhältnisse für Jodmethyl sind 1000 g Jod, 500 g Methylalkohol und 60 g Phosphor. Ausbeute 94—95 % der Theorie.

Für Jodäthyl 1000 g Jod, 700 g Alkohol und 50 g Phosphor, Ausbeute 96—98 % der Theorie wegen der geringeren Flüchtigkeit des Jodäthyls.

Nach BEILSTEIN[2] verfährt man unter Verwendung roten Phosphors in der Art, daſs man in einer mit Kühler verbundenen Retorte 10 Teile roten Phosphor mit 50 Teilen Alkohol von 0,83 spezifischem Gewicht übergieſst und in Portionen 100 Teile trockenes Jod einträgt. Nach 24stündigem Stehen destilliert man dann das Jodäthyl ab. Das Destillat wird mit ganz wenig Natronlauge versetzt, um etwa noch gelöstes Jodäthyl zu fällen und es zugleich zu entfärben. Durch erneute Destillation wird es ganz rein erhalten. Ausbeute ebenfalls fast theoretisch. — Alles Jodäthyl färbt sich beim Stehen allmählich rötlich, was aber vermieden wird, wenn man in dasselbe einen blanken Kupferdraht legt.

WALKER[3] empfiehlt zur Darstellung von Jodäthyl an Stelle einer Retorte mit Kühler als Apparat einen der für Fettextraktionen üblichen, also etwa den SOXHLETschen, zu verwenden. In den unteren Kolben bringt man den Phosphor nebst dem Alkohol und in den Extraktionsraum das Jod. Die Ausbeute soll 570 g Jodäthyl aus 500 g Jod betragen.

Feste Alkohole schmilzt man geradezu mit dem Phosphor zusammen, und giebt dann das Jod hinzu. So kam schon FRIEDEAU[4] zum Cetyljodid. als er den festen Cetylalkohol auf 100° erwärmte, der nunmehr geschmolzenen Masse Phosphor und sodann Jod zusetzte. In neuerer Zeit erhitzten HELL und HÄGELE[5] Myricylalkohol mit gewöhnlichem Phosphor im Ölbade auf 130—140° und trugen Jod in kleinen Portionen ein, bis dauernd violette Dämpfe sich zu entwickeln begannen. Nachdem mit dem Erwärmen noch bis zum Aufhören der Gasentwickelung fortgefahren war, wurde schlieſslich die erkaltete rotbraune Schmelze mit Wasser ausgekocht, und erwies sich ihr

---

[1] *Ann.* 115. 273. — [2] *Ann.* 126. 250. — [3] *Ch. Z.* 1892. 1057.
[4] *Ann.* 83. 9 und 102. 211 (1852). — [5] *B.* 19. 3295.

Rückstand, der aus Alkohol und Petroläther umkrystallisiert wurde, als reines Myricyljodid.

WALLACH[1] verfuhr zum Ersatz des Hydroxyls im Alkohol $C_{17}H_{13}.OH$, das ist das m-Oxyhexahydrotoluol, durch Jod so, dafs er 1,2 g gelben Phosphor in Schwefelkohlenstofflösung mit 14 g Jod versetzte, und in die Lösung 9 g des Alkohols eintrug. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Eiswasser gut durchgeschüttelt, dann wieder mit Calciumchlorid getrocknet, der Schwefelkohlenstoff abgedunstet, und der Rückstand im Vakuum destilliert, wodurch das Jodid $C_{17}H_{13}J$ als gelbes Öl erhalten wurde.

Wir kommen nun zu der merkwürdigen Erfahrung, dafs in Gegenwart von Jodwasserstoff von mehreren Hydroxylen in einer Verbindung, also in mehrwertigen Alkoholen, immer nur eine Hydroxylgruppe mittels Jod und Phosphors durch Jod zu ersetzen ist, die anderen dagegen durch die Jodwasserstoffsäure gleichzeitig reduziert werden. Die Folge hiervon ist, dafs man, wenn wir wieder den einfachsten Fall in Betracht ziehen, aus Glykol $CH_2.OH—CH_2.OH$ auf diesem Wege nicht Äthylenjodid $CH_2J—CH_2J$, sondern Äthyljodid $CH_3—CH_2J$ erhält. Die erstere Verbindung ist nur auf dem von uns schon besprochenen Wege der Addition von Jod an Äthylen (Seite 400) zu erhalten, oder durch Einwirkung von Jodcalcium auf Äthylenchlorid gewinnbar, worüber wir Seite 417 näheres hören.

Schon ERLENMEYER[2] erhielt daher bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin Isopropyljodid (sekundäres Propyljodid). Denn eine weitere Eigentümlichkeit der Reaktion ist, dafs das Jodatom immer an das sekundäre Kohlenstoffatom geht.

$$CH_2.OH—CH.OH—CH_2.OH + 5HJ = CH_3—CHJ—CH_3 + 3H_2O + 2J_2.$$

LUYNES[3] kam so vom Erythrit zum sekundären Butyljodid

$$CH_2 OH—CH.OH—CH.OH—CH_2OH + 7HJ$$
$$= CH_3—CH_2—CHJ—CH_3 + 4H_2O + 3J_2.$$

Hierfür ist es natürlich ganz gleichgültig, welche Nebengruppen vorhanden sind. Durch Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure erhält man doch die Glycerinsäure $CH_2.OH—CH.OH—COOH$, und behandelt man diese mit Jod und Phosphor, so erhält man die β-Jodpropionsäure $CH_2J—CH_2—COOH$, die auf diesem Wege eine leicht zugängliche Substanz ist.

Nach V. MEYER[4] kommt man folgender Art zu ihr: Man oxydiert Glycerin in der üblichen Weise mit Salpetersäure (siehe im Abschnitt Oxydation), dampft die erhaltene Flüssigkeit ein, vertreibt die Salpetersäure auf dem Wasserbade und gewinnt so einen Sirup, den man wieder auf ein spezifisches Gewicht von genau 1,26 verdünnt. Die erhaltene Lösung giefst man in Mengen von 30 ccm auf eine Portion von Jodphosphor, die jeweilen im Reaktionskolben aus je 50 g Jod und 6,5 g gelbem Phosphor bereitet ist. Hier bewirkt also der Wassergehalt der Glycerinsäure die Bildung von Jodwasserstoff. Die Reaktion tritt entweder von selbst ein, oder wird durch

---

[1] *Ann.* 289. 343. — [2] *Ann.* 126. 305. — [3] *B. Par.* 2. 3. — [4] *B.* 19. 3295.

gelindes Erwärmen eingeleitet. Nachdem der sehr stürmische Verlauf derselben vorüber ist, läfst man erkalten und findet dann nach einiger Zeit den Inhalt des Reaktionsgefäfses durch Ausscheidung grofser fast farbloser Blätter von Jodpropionsäure erstarrt, welche nach einmaligem Krystallisieren aus Wasser rein sind, für die meisten Zwecke aber nach dem Abpressen und Trocknen verwendet werden können.

Aus dem gleichen Grunde liefert der sechswertige Alkohol Mannit $C_6H_8(OH)_6$ bei derartiger Behandlung die Verbindung $C_6H_{13}J$, also sekundäres Hexyljodid, indem auch hier nur 1 Hydroxyl durch Jod ersetzt wird, die anderen 5 dagegen reduziert werden.

Es sei hier die Darstellung des sekundären Hexyljodids auf diesem Wege nach Munsche[1] angeführt, der die für den Prozefs nötige Jodwasserstoffsäure teilweise während des Prozesses selbst aus Jod und Phosphor in Gegenwart von Wasser bereitet, was sogar eine Verwendung des durch den Prozefs regenerierten Jods ermöglicht

$$HO-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-OH + 11\,HJ$$

$$= H-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CHJ-CH_3 + 5\,J_2 + 6\,H_2O.$$

In einer tubulierten Retorte wurden je 200 g Jod mit 100 g wässeriger Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) übergossen, und ward so viel von 90 g rotem Phosphor hinzugethan, bis die Mischung eben entfärbt war. Jetzt wurde unter mäfsigem Erwärmen auf dem Sandbade der übrige Phosphor, abwechselnd mit Portionen Mannit (120 g), zugegeben. Nachdem $^2/_3$ eingetragen waren, wurde der Rest des Mannits und Phosphors mit der inzwischen neben Hexyljodür überdestillierten Jodwasserstoffsäure zugefügt. Das erhaltene Jodür wurde zuerst mit Wasserdampf, hernach für sich destilliert. Die Ausbeute soll eine gute sein.

Die Angabe, dafs von mehreren Hydroxylen einer Verbindung immer nur eine durch Jod ersetzt, die anderen aber reduziert werden, gilt jedoch nur, wenn die Hydroxyle sich in einer aliphatischen Verbindung befinden. Befinden sie sich dagegen in zwei aliphatischen Ketten, welche ihrerseits an einem Ringe sitzen, so erhält man dijodierte Körper, wie die Ergebnisse Lesers[2] an dem Phenylenglykol oder Phtalalkohol, wie der Körper meist genannt wird, beweisen, der so zum Xylylenjodid kam.

$$C_6H_4(CH_2.OH)_2 + 2\,HJ = C_6H_4(CH_2J)_2 + 2\,H_2O.$$

Er erhitzte zur Ausführung der Reaktion den Phtalalkohol mit rauchender wässeriger Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor, verdünnte hernach

[1] *Dissertation*, Jena 1890. — [2] *B.* 17. 1826.

die Lösung, und entzog ihr alsdann das Xylylenjodid durch Äther. Die Jodwasserstoffsäure wird vor dem Phosphorzusatz viel freies Jod enthalten haben, da ohne die dadurch veranlasste Entstehung von Jodphosphor die Reaktion wohl Xylol geliefert hätte.

Betrachten wir die vorangehenden Reaktionen im Zusammenhange, so finden wir, daſs die Wirkung des Phosphors auf die gleiche hinauskommt, nach welcher Jodphosphor mit Wasser Jodwasserstoff liefert, was von Corenwinder[1] für den gelben Phosphor aufgefunden wurde, dessen Ersatz durch rothen Phosphor Personne[2] vorschlug.

$$3\,H{-}OH + PJ_3 = 3\,HJ + PO_3H_3$$
$$3\,CH_3{-}OH + PJ_3 = 3\,CH_3J + PO_3H_3.$$

Statt des Wasserstoffs im Wasser, der sich vom Hydroxyl trennend an das Jod tritt, treten hier die am Hydroxyl des einwertigen Alkohols sitzenden Gruppen an das Jod, während bei den mehrwertigen die weiteren Hydroxylgruppen durch den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure, die bei diesen Reaktionen auſser dem Jod zugegen sein muſs, zu Wasser reduziert werden, wodurch diese selbst wieder Lieferantin für freies Jod in der Lösung wird.

Weitere Jodierungsmittel.

Auſser dem Jod selbst dienen etwa noch zu Jodierungen:

Chlorjod (Bromjod),
Jodkupfer,
Jodphosphonium,
Jodsäure,
Jodstickstoff,
Jodwasserstoffsäure,
Unterjodige Säure.

Von ihnen ist die Jodwasserstoffsäure das am meisten gebrauchte Reagens.

Chlorjod.

Das Chlorjod, und zwar JCl und JCl_3 führen sowohl zu jodierten wie zu gemischt halogenisierten Körpern, welche letzteren wir im nächsten Kapitel behandelt finden.

Das Chlorjod als Jodierungsmittel durch Substitution hat zuerst Browne[3] versucht. Ausführlicher damit gearbeitet hat dann Stenhouse,[4] der aber fand, daſs das Chlor manchmal in der Art wirkt, daſs es Jod in die Verbindung einführt; in anderen Fällen wieder wirkt das Chlor, wie wenn es nicht in Verbindung wäre, und das Jod scheidet sich ab, ohne an der Einwirkung teilzunehmen.

---

[1] *Ann. Ch. Ph.* 30. 249. — [2] *Cr.* 52. 468. — [3] *Journ. chem. soc.* 2. 2. 227.
[4] *Ann.* 134. 219.

So kam STENHOUSE[1] zum Trijodorcin $CH_3.C_6J_3(OH)_2$, indem er Chlorjod in in vielem Wasser gelöstes, im Überschufs vorhandenes Orcin eintrug, und den Niederschlag aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierte.

MICHAEL und NORTON[2] erklärten es in neuerer Zeit wieder als ein für die Darstellung von Jodverbindungen gut geignetes Reagens. Sie stellen es durch Überleiten eines trockenen Chlorstroms über Jod dar, bis das Gewicht des letzteren um etwas weniger als die berechnete Menge zugenommen hat.

Löst man nach ihnen Acetanilid[3] in viel Eisessig und giebt Chlorjod zu, so setzt sich viel Jodacetanilid ab, und der Rest fällt auf Wasserzusatz. Ausbeute 88—90 $^0/_0$ an Parajodacetanilid.

Ebenso leiteten sie[4] die Dämpfe von 2 Mol. Chlorjod (ClJ) in eine Lösung von p-Amidobenzoesäure in stark überschüssiger Salzsäure und bekamen die Dijodparaamidobenzoesäure.

Sie lösten auch Anilin im mehrfachen Volumen Eisessig, leiteten 2 Mol. Chlorjod dampfförmig ein und kamen zum Dijodanilin. Auf eine Lösung von Anilin in verdünnter Salzsäure liefsen sie ebenfalls 3 Mol. Chlorjod wirken. Ausbeute 15 $^0/_0$ der theoretischen an Trijodanilin.

VÖLKER[5] löste 96 g festes Dreifachchlorjod in einem Liter Wasser und gab 48 g Aceton zu, erwärmte bis 66°, worauf starke Trübung eintrat und sofort wieder gekühlt wurde. Das abgeschiedene Öl enthielt Dijodaceton. Aus 5225 g JCl_3 und 2600 g Aceton erhielt er 1020 g von diesem als Rohprodukt nach umständlicher Reinigung. Aus den Nebenprodukten schlofs er auf folgende Umsetzungsgleichung

$$3\,JCl_3 + 4\,C_3H_6O = JCl + 5\,HCl + C_3H_4J_2O + 3\,C_3H_5ClO.$$

GREEN[6] liefs Chlorjod auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol wirken und erhielt Jodbenzol nebst höher jodierten Produkten.

Kupferjodür. (Kupferpulver.)

Man wird von Diazokörpern aus zu jodierten Körpern mit der SANDMEYERschen bezw. GATTERMANNschen Reaktion kommen können. Im allgemeinen wird man aber diesen Umweg gar nicht nötig haben, sondern sie in bester Ausbeute erhalten, wenn man Jodwasserstoffsäure direkt auf die Diazokörper wirken läfst, wie wir bei der Jodwasserstoffsäure sehen werden. Aber Kupferjodür oder Kupferpulver sind sicher auch sehr brauchbar. GATTERMANN verwendete z. B. zur Gewinnung von Jodbenzol aus Anilin die Materialien in folgender Menge: 31 g Anilin, 200 g konzentrierte Schwefelsäure, 200 g Wasser, 23 g Natriumnitrit, 126 g Jodkalium und 40 g Kupferpulver. Die Ausbeute von 48 g Jodbenzol entsprach 70 $^0/_0$ der Theorie. Siehe hinsichtlich der Arbeitsweise die betreffenden Stellen der Kapitel „Bromieren“ und „Chlorieren“.

Jodphosphonium.

Jodphosphonium und Äthylenoxyd geben nach GIRARD[7] Äthylenjodid und Phosphorwasserstoff.

[1] *Ann.* 134. 312. — [2] *B.* 9. 1752. — [3] *B.* 11. 108. — [4] *Am. Ch.* 1. 264.
[5] *Ann.* 192. 90. — [6] *Cr.* 90. 40. — [7] *Cr.* 101. 478.

Jodsäure.

Bis zum Jahre 1892 hat man die Jodsäure in der organischen Chemie nur zum Entfernen der Jodwasserstoffsäure beim Jodieren organischer Körper benutzt. In diesem Jahre fand ANGELI,[1] dafs bei der Einwirkung der Jodsäure selbst auf organische Körper krystallisierte jodierte Derivate entstehen.

So wird Lävulinsäure $CH_2—CO—CH_2—CH_2—COOH$ (Acetylpropionsäure) in der Wärme lebhaft von Jodsäure angegriffen und verwandelt sich dabei in eine jodhaltige Säure. Zu deren Darstellung trägt man am besten in eine siedende Lösung von 7 g Jodsäure in 30 ccm Wasser 9 g reine Lävulinsäure ein. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich bald gelblich und scheidet nach lebhafter Reaktion eine hellgelbe krystallinische Verbindung ab. Die Ausbeute beträgt ca. 24 % der angewandten Lävulinsäure. Der neue Körper läfst sich aus siedender Essigsäure umkrystallisieren, und seine Analyse ergiebt, dafs Bijodacetacrylsäure $CH_3—CO—CHJ—CHJ—COOH$ vorliegt.

Auf diesem Wege erhält man auch aus der Malonsäure unter Kohlensäureabspaltung Trijodessigsäure[2] bezw. Dijodessigsäure. Man trägt hierzu 5 g Malonsäure in eine siedende Lösung von 5 g Jodsäure in 20 g Wasser ein, und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Eintreten einer lebhaften Kohlensäureentwickelung. Hierauf wird die rasch abgekühlte Lösung 2 bis 3 Tage sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit scheiden sich aus ihr Krystalle aus, die nach dem Trocknen sofort analysenreine Trijodessigsäure $CJ_3—COOH$ sind.

Neben der Trijodessigsäure entsteht hier aber auch die Dijodessigsäure, und kann man folgender Art letztere in vorherrschender Menge erhalten. Zu dem Zwecke wird das soeben beschriebene Reaktionsgemisch nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung von der ausgeschiedenen Trijodessigsäure abfiltriert und dann weiter im Sieden erhalten. Bei Abkühlen scheidet sich jetzt krystallisierte Dijodessigsäure $CHJ_2—COOH$ aus.

Jodstickstoff.

WILLGERODT[3] hat im Jodstickstoff einen die Phenole leicht nach den Gleichungen

$$C_6H_5.OH + JNH_2 = C_6H_4J.OH + NH_3$$
$$C_6H_5.OH + J_3N = C_6H_2J_3.OH + NH_3$$

jodierenden Körper gefunden und bei der Ausarbeitung des Verfahrens die Darstellung des freien Jodstickstoffs umgangen.

Zur Darstellung von Monojodthymol wurden 5 g Thymol in 6 ccm Ammoniak + 2 ccm Alkohol gelöst und darauf 8,5 g Jodpulver allmählich zugegeben. Auf Wasserzusatz fällt alles entstandene Jodthymol aus, dessen Ausbeute etwa 45 % der Theorie beträgt. Disubstituiertes Produkt kann nach dem Verfahren nicht erhalten werden. Jodiert man dagegen Orthokresol, so wird vorzüglich Dijodkresol gebildet. Versuche mit mehratomigen

---

[1] *B.* 25. 2606. — [2] *B.* 26. 596. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 39. 290.

Phenolen sind fehlgeschlagen. Temperaturerhöhung ist bei der Reaktion zu vermeiden, weil sonst Verharzung eintritt.

Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure kann hauptsächlich in folgenden drei Arten für Jodierungszwecke Anwendung finden. Erstens durch ihre Einwirkung auf Diazokörper. Zweitens führt sie Alkohole in jodierte Verbindung über. Drittens liefert sie durch Addition an ungesättigte Körper jodierte Verbindungen.

Schon Griess, von dem doch die Diazotierung überhaupt aufgefunden worden ist, hat angegeben, dafs man von den Diazokörpern aus ganz allgemein mittels der Jodwasserstoffsäure[1] zu jodierten Körpern kommt. Beim salpetersauren Diazobenzol gestaltet sich z. B. der Reaktionsverlauf wie folgt:

$$C_6H_5N{=}N{-}NO_3 + HJ = C_6H_5J + N_2 + HNO_3.$$

[1] Die Darstellung der Jodwasserstoffsäure wird man, je nach der Menge und der Reinheit, in der man sie braucht, bald nach dieser bald nach jener Methode vornehmen. Die bekannteste Methode ist die der gleichzeitigen Einwirkung von Jod und Phosphor auf Wasser. Um die Jodwasserstoffsäure nach dieser Methode entsprechend der Gleichung

$$P + 5J + 4H_2O = 5HJ + PO_4H_3$$

zu entwickeln, verfährt man nach Roscoe und Schorlemmer (*Lehrb. d. Chem.* Braunschweig 1885) der Art, dafs man 1 Teil amorphen Phosphor und 15 Teile Wasser in eine tubulierte Retorte oder Gasentwickelungsflasche bringt und dazu allmählich 20 Teile Jod setzt, wobei die Flasche durch Wasser gekühlt werden mufs. Sobald alles Jod eingetragen und keine Einwirkung mehr wahrzunehmen ist, erhitzt man gelinde und erhält eine regelmäfsige Entwickelung des Gases.

Hat man konzentrierte Jodwasserstoffsäure vorrätig, so löst man 2 Teile Jod in 1 Teil dieser und läfst die Lösung durch einen Tropftrichter tropfenweise auf amorphen Phosphor, der mit etwas Wasser überschichtet ist, fliefsen. Anfangs erfolgt die Gasentwickelung sogar ohne Wärmezufuhr. Nachdem alles eingetragen ist und die Gasentwickelung nachläfst, befördert man sie durch gelindes Erwärmen.

Da Jodcalcium ein zerfliefsliches Salz ist, mufs man auch Jodwasserstoffgas durch Auftropfen einer konzentrierten Lösung von Jodwasserstoffsäure auf dieses Salz unter gelindem Erwärmen erhalten.

Zu einer allerdings salzhaltigen Lösung von Jodwasserstoff wird man sehr rasch nach der alten Vorschrift von Mène (*J. B.* 1849. 253) kommen, der zufolge man schwefligsaures Natrium in Wasser löst, die theoretische Menge Jod (etwa 3 Teile) zusetzt und erwärmt

$$Na_2SO_3 + H_2O + J_2 = Na_2SO_4 + 2HJ.$$

Schon Blundell (*Poggend. Ann.* 2. 216) giebt an, dafs Platinschwamm die Vereinigung von Jod mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur befördert. Victor Meyer (*B.* 26. 1148) teilte dann, gelegentlich seiner Arbeit über ganz reinen Jodwasserstoff, mit, dafs aus Jodphosphor dargestelltes Gas, selbst bei sorgfältigstem Arbeiten, Phosphorverbindungen enthält, die sich auch durch Überleiten über gelinde erwärmte Jodkrystalle nicht entfernen lassen. Sogar wenn das Gas in Wasser geleitet, und hernach aus diesem wieder entwickelt wurde, waren ihm noch Spuren Phosphorverbindungen beigemischt. Er stellte schliefslich mehrere Kilo Jodwasserstoff durch Überleiten von reinem Wasserstoff und Joddämpfen über erhitzten Platinasbest dar, eine gewifs sehr empfehlenswerte Methode. Eine Vorschrift für Platinasbest finden wir im Abschnitt „Oxydation“ beim Platin. Bis 86 % des Jods verbinden sich dabei mit dem Wasserstoff. Man läfst das Jodwasserstoffgas von Wasser absorbieren, nachdem der unverbunden mitgeführte Anteil an Jod durch Kondensation entfernt ist.

Gabriel und Herzberg[1] z. B. erwärmten das Nitrat der o-Diazozimtsäure mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, allmählich und filtrierten nach erneutem Wasserzusatz nach Beendigung der Stickstoffentwickelung. Die vom ausgeschiedenen Jod herrührende Färbung nahmen sie durch etwas Natriumhyposulfit fort. Durch Umkrystallisieren erhielten sie die Jodzimtsäure $C_6H_4J—CH=CH—COOH$ rein.

Manches Mal verläuft diese Reaktion geradezu überraschend glatt, so z. B. in dem Falle, als Hähle,[2] sich an eine Angabe von Schmitt[3] haltend, Nitrodiazophenolchlorid mit Jodwasserstoff behandelte. Da bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion zu heftig verlief, trug er die Diazoverbindung allmählich in die entsprechende Menge eiskalter Jodwasserstoffsäure ein. Nach Austreibung des letzten Restes an Stickstoff aus der Flüssigkeit durch Erwärmen fiel dann das Nitrojodphenol auf Wasserzusatz fast quantitativ aus.

Sehen wir uns auch einmal den Ersatz der Nitrogruppe auf diesem Wege durch Jod im Zusammenhange an.

Klöppel[4] trug reine p-Toluylsäure allmählich in die fünffache Menge roter rauchender Salpetersäure ein. Die Lösung wurde kurze Zeit stehen gelassen und darauf in eine gröfsere Menge kalten Wassers eingegossen, wobei sich die schon von Fittig und Ramsay[5] dargestellte m-Nitro-p-Toluylsäure vom Schmelzpunkt 188—189° abschied. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Wasser war dieselbe leicht rein zu erhalten.

Sie wurde mit einer heifsen Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm 38prozentiger Salzsäure reduziert. Die Reduktion verlief glatt in ganz kurzer Zeit. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen. Derselbe erwies sich als salzsaures Salz der von Ahrens durch Reduktion der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure dargestellten m-Amido-p-Toluylsäure:

CH_3
NH_2
CO.OH .

Dies salzsaure Salz wurde nun in Wasser und $2^1/_2$ Mol. Schwefelsäure gelöst und die gut gekühlte Lösung allmählich mit der berechneten Menge

---

Für den Bedarf an gasförmiger Säure erwärmt man die Flüssigkeit, worauf man das Gas mittels Phosphorsäureanhydrid von Feuchtigkeit, mittels rotem Phosphor vom Jod befreit, der, wenn er frei von gelbem Phosphor und phosphoriger Säure ist, keine Phosphorverbindungen ins Gas gelangen läfst. Als Apparat wird man einen dem für die Bromwasserstoffsäuredarstellung beschriebenen ähnlichen benutzen (siehe Seite 281).

Nach Mendelejeff ist das spez. Gew. der wässerigen Jodwasserstoffsäure je nach dem Gehalt an HJ bei 15° folgendes:

Gehalt an HJ	Spez. Gew.	Gehalt an HJ	Spez. Gew.
10%	1,075	40%	1,399
20 „	1,164	50 „	1,567
30 „	1,267	60 „	1,769

Man kann aber noch höherprozentige Säure darstellen.

[1] *B.* 16. 2037. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 43. 72. — [3] *B.* 1. 68. — [4] *B.* 26. 1733.
[5] *Ann.* 168. 251.

Natriumnitrit versetzt. Sodann wurde eine Lösung von 2 Mol. Jodkalium zugegeben, wobei unter Stickstoffentwickelung und Jodabscheidung ein rotbrauner Niederschlag entstand. Zur Beendigung der Reaktion wurde einige Zeit gekocht und darauf durch Zusatz einer Lösung von schwefliger Säure entfärbt. Wir sehen hier also die Jodwasserstoffsäure in statu nascendi in Anwendung gebracht.

Der immer noch rötlich gefärbte Niederschlag wurde durch Umkrystallisieren aus sehr viel heifsem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure in mikroskopisch kleinen weifsen Prismen vom Schmelzpunkt 205—206° erhalten, die sich durch die Analyse als

$$C_6H_3(CH_3)(J)(CO.OH)$$

reine m-Jod-p-Toluylsäure erwiesen.

Während somit der Ersatz der Amidogruppe durch Jod auf diesem Wege häufig zu den glattesten Reaktionen gehört, giebt es jedoch, entgegen dem zuletzt angeführten Beispiel, eine Anzahl Amidosäuren, bei denen nach Abbes[1] statt der jodierten Säuren Oxysäuren gebildet werden; so gelang es ihm nicht von den Amido-m-Toluylsäuren aus die jodierten Säuren zu erhalten, und ebensowenig liefs sich nach diesem Verfahren die Amidoterephtalsäure erfolgreich verarbeiten. Festzustellen, wie sich derartige Säuren gegenüber Kupferjodür in der Sandmeyer-Gattermannschen Reaktion verhalten, wäre gewifs des Versuchs wert.

Höhere, sowie sekundäre und tertiäre Alkohole geben beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure direkt jodierte Kohlenwasserstoffe. So leiteten Freund und Schönfeld[2] in den auf dem Wasserbade erhitzten Oktylalkohol $C_8H_{18}O$ — in der Kälte war die Einwirkung ungenügend — Jodwasserstoffsäure, die rasch absorbiert wurde, so lange ein, bis sie sich in Form einer gelben Schicht am Boden zu sammeln anfing, und die Flüssigkeit stark zu rauchen begann. Das nicht unzersetzt flüchtige Jodid wurde nur durch Schütteln mit Natriumbisulfit entfärbt und eine Ausbeute von 180 g Oktyljodid $CH_3—CHJ—C_6H_{13}$ aus 100 g Alkohol erhalten.

Aus tertiärem Butylalkohol

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} + HJ = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

bildet sich, wenn man ihn mit Jodwasserstoffgas sättigt oder mit stärkster rauchender Jodwasserstoffsäure schüttelt, nach Butlerow[3] tertiäres Butyljodid, welches mit Ätzkali oder zweifach schwefligsaurem Kalium bis zur Entfärbung behandelt und durch Destillation gereinigt wird.

Auch diese Reaktion wird von Karboxylgruppen nicht beeinflufst, so erhielt Glaser,[4] als er eine konzentrierte Lösung von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure versetzte, Phenyljodpropionsäure

$$C_6H_5—CH.OH—CH_2—COOH + HJ = C_6H_5—CHJ—CH_2—COOH + H_2O.$$

[1] *B.* 26. 2955. — [2] *B.* 24. 3354. — [3] *Ann.* 144. 5. — [4] *Ann.* 147. 97.

Die Jodwasserstoffsäure führt auch durch Anlagerung an ungesättigte Körper zu jodhaltigen Verbindungen und vereinigt sich mit derartigen Substanzen häufig leichter als die Brom- oder Chlorwasserstoffsäure.

Im allgemeinen wird man den betreffenden Körper in Eisessig lösen, die Jodwasserstoffsäure im gleichen Lösungsmittel gelöst zugeben, auch vielleicht erwärmen, worauf dann beim Eingiefsen in Wasser meist das Additionsprodukt sofort ausfallen wird. Weiteres siehe Seite 297.

Wie Biltz[1] mitteilt, addieren z. B. auch die Nitrile der aliphatischen und aromatischen Reihe Jodwasserstoffsäure. Die hierbei entstehenden Amidjodide, z. B. Dijodbenzylamin

$$C_6H_5—CN + 2HJ = C_6H_5—CJ_2—NH_2$$

bilden sich namentlich in der aromatischen Reihe leicht, wenn man die entsprechenden Nitrile im flüssigen oder fein gepulverten Zustande mit einem Überschufs von konzentrierter wässeriger Jodwasserstoffsäure von 75—80% Jodwasserstoffgehalt zusammenbringt. Unter mehr oder minder heftiger Erwärmung tritt zunächst Lösung ein und bald scheidet sich das Jodhydrat und zwar in manchen Fällen schön krystallisiert aus.

Markownikoff[2] verfuhr zur Darstellung des Jodpropylalkohols $C_3H_6J.OH$ folgender Art: Propylenoxyd wurde mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, Jodwasserstoff nur an die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet und letztere, sobald sie eine stark saure Reaktion angenommen hatte, mit noch mehr Wasser verdünnt. Infolgedessen schied sich der Jodpropylalkohol ab, der durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt wurde:

$$O\left\langle\begin{matrix}CH.CH_3\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. + HJ = CH_2J—CH.OH—CH_3\,.$$

Unterjodige Säure.

Lippmann[3] kam direkt von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu jodierten Alkoholen (Jodhydrinen) durch Anlagerung von unterjodiger Säure an sie im Entstehungsmomente. Löst man z. B. Jod in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Amylen in Chloroform auf, so kann man aus dem Chloroform ein schweres Öl erhalten, welches jedoch ein Gemisch verschiedener Jodhydrine ist.

Einführung von Jod an die Stelle von Brom und Chlor.

Der Ersatz von Brom und Chlor in organischen Verbindungen durch Jod kann durch Einwirkung von:

Aluminiumjodid,
Bortrijodid,
Calciumjodid,
Kaliumjodid,
Natriumjodid,
Jodwasserstoffsäure

auf gechlorte oder gebromte Verbindungen erfolgen.

---

[1] *B.* 25. 2533. — [2] *Z. Ch.* 1870. 423. — [3] *Cr.* 53. 968.

Die Methode ist beim Jod von weit gröfserem Interesse als beim Brom und Chlor, indem sie die Einführung von Jod in viele Verbindungen ermöglicht, bei denen die direkte Substituierung durch Jod Schwierigkeiten macht oder kaum möglich ist, während die entsprechenden Brom- oder Chlorverbindungen leicht zugänglich sind. Als wichtigstes Reagens kommt wohl das Jodnatrium in Betracht, indem es wegen seiner Löslichkeit in Alkohol dem in diesem unlöslichen Jodkalium oft vorzuziehen sein wird.

Aluminiumjodid. Bortrijodid. Calciumjodid.

Boissieu[1] hat Methyljodoform dargestellt, indem er tropfenweise die berechnete Menge Methylchloroform zu einer Lösung von Aluminiumjodid in Schwefelkohlenstoff fliefsen liefs

$$CH_3-CCl_3 + AlJ_3 = CH_3-CJ_3 + AlCl_3.$$

Die ausgeschiedene schwärzliche Krystallmasse wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 25% der Theorie.

Das Bortrijodid führt nach Moissan[2] Chloroform, wenn man es mehrere Tage mit ihm stehen läfst, nach der Gleichung

$$CHCl_3 + BJ_3 = CHJ_3 + BCl_3$$

in Jodoform über, und verwandelt mit Leichtigkeit Tetrachlorkohlenstoff in den nach anderen Verfahren kaum erhaltbaren Tetrajodkohlenstoff.

Lothar Meyer[3] hat dann den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Verbindungen auf das ausführlichste untersuchen lassen, und schliefslich fand Spindler[4] im wasserhaltigen käuflichen Jodcalcium, das nicht ganz 4 Mol. Krystallwasser enthält (wasserfreies ist ohne Wirkung), ein Mittel, mit dem, wie es scheint, in allen gechlorten und gebromten organischen flüssigen Verbindungen die beiden anderen Halogene durch Jod ersetzt werden können. Leider beeinträchtigen die Langwierigkeit und die oft schlechten Ausbeuten den Wert des Verfahrens.

Dieses besteht darin, die umzusetzende Flüssigkeit, unter Ausschlufs jeder sonstigen Feuchtigkeit, in einem trockenen Einschmelzrohr mit dem Jodcalcium während 120 Stunden einer Temperatur von 70—75° auszusetzen.

Von 1,35 g Chloroform, die in der angegebenen Art mit 5 g Calciumjodid behandelt wurden, waren 17,4% in dieser Zeit in Jodoform übergegangen, von 2,3 g Tetrachlorkohlenstoff 14,4%, doch wird bei diesem die Umsetzung bei längerer Dauer der Einwirkung fast quantitativ. Vom Äthylenchlorid setzen sich 86% um.

Kaliumjodid.

Aus Tetrachlor- bezw. Tetrabrompyrrol und deren Alkylderivaten entstehen beim Behandeln mit einem Jodmetall Tetrajodpyrrol und ein Chlor-

---

[1] *J. B.* 1888. 929. — [2] *Cr.* 113. 19.
[3] Eine Zusammenstellung aller in dieser Beziehung in der Litteratur bis zum Jahre 1884 beschriebenen Versuche findet sich *Ann.* 225. 166—170.
[4] *Ann.* 231. 258.

bezw. Brommetall. Zu dem Zwecke wird 1 Mol. Tetrachlor- bezw. Tetrabrompyrrol mit einer alkoholischen Lösung von 4 Mol. Jodkalium[1] (Jodnatrium) kurze Zeit am Rückflufskühler erhitzt. Die Umsetzung erfolgt quantitativ und das Ende der Reaktion läfst sich dadurch erkennen, dafs nur das Tetrajodpyrrol in alkalischer Lösung durch Salmiak gefällt wird. Zur Umsetzung alkylierter Pyrrolderivate nach der gleichen Methode ist meist ein Arbeiten unter Druck notwendig.

Liebig und Wöhler[2] erhielten durch Destillation von Benzoylchlorid mit Jodkalium Benzoyljodid. Perkin und Duppa[3] erhielten aus Bromessigester und Jodkalium Jodessigester.

Nach Perkin[4] wird in Alkohol gelöstes Trimethylenbromid, mit einem Überschufs von Jodkalium (Jodnatrium würde also jedenfalls die Reaktion erleichtern) behandelt, fast quantitativ nach der Gleichung

$$CH_2Br—CH_2—CH_2Br + 2KJ = CH_2J—CH_2—CH_2J + 2KBr$$

in das Jodid umgewandelt. So wird es also viele Fälle, in welchen die direkte Gewinnung jodierter Verbindungen schwierig oder kaum möglich ist, geben, in denen man sich auf diese Weise helfen kann.

Als Claus[5] s-Dichlorhydrin mit etwas mehr als 2 Mol. Jodkalium in einer zur vollständigen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbade erhitzte, bekam er das gesuchte Dijodhydrin.

Und Demuth und Meyer[6] kamen zum lang gesuchten Jodalkohol, indem sie 25 g Äthylenchlorhydrin mit 50 g fein gepulvertem Jodkalium zu einem dünnen Brei anrührten und diesen unter öfterem Umrühren 24 Stunden im Wasserbade erhitzten:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + KJ = \begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + KCl.$$

Nachdem das Gemisch hierauf an der Pumpe abgesogen und der Rückstand mit Äther gewaschen war, wurde das Filtrat mittels Natriumhyposulfitlösung entfärbt, und die abgehobene ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Das Jodhydrin hinterblieb nach dem Abdestillieren des Äthers als schwach rötliches Öl. 25 g Chlorhydrin gaben 25 g desselben.

Natriumjodid.

Henry[7] fand zur Darstellung des Propargyljodids $CH \equiv C—CH_2J$ am zweckmäfsigten, Natriumjodür in äthylalkoholischer Lösung auf Propargylbromid C_3H_3Br wirken zu lassen.

Nach ihm[8] scheinen methylalkoholische Lösungen dieses Salzes aber noch wirksamer zu sein. Methylchlorid soll durch diese in einer Druckflasche geradezu quantitativ in Methyljodid übergeführt werden.

---

[1] *D. R.-P.* 38423. — [2] *Ann.* 3. 266.
[3] *Ann.* 112. 125. — [4] *B.* 18. 221. — [5] *Ann.* 168. 24.
[6] *Ann.* 256. 28. — [7] *B.* 17. 1132. — [8] *B.* 24. R. 74.

Jodwasserstoffsäure.

Friedländer und Weinberg[1] bedienten sich der Jodwasserstoffsäure zum Ersatz des Chlors durch Jod. Während nämlich Py-1-Chlorchinolin durch Jodwasserstoff in Eisessig bei 240° durch Reduktion direkt in Chinolin übergeführt wird, gelang es ihnen durch Mäſsigen der Reaktion das intermediär sich bildende Jodchinolin zu isolieren. Sie erhitzten zu dem Zwecke Chlorchinolin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und etwas amorphem Phosphor 3 Stunden auf 140—150°. Beim Erkalten schieden sich aus dem Rohrinhalt Krystalle von jodwasserstoffsaurem Jodchinolin aus.

Emil Fischer[2] kam zum 2,6-Dijodpurin

```
  N==C.J
  |   |
J.C   C.NH    ,
  ||  ||  >CH
  N—C.N
```

indem er 3 g getrocknetes und fein gepulvertes Trichlorpurin mit 30 g stark gekühltem, farblosem Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,96) und überschüssigem, gepulvertem Jodphosphonium 12 Stunden bei 0° schüttelte und nochmals 12 Stunden bei derselben Temperatur aufbewahrte. Es findet dabei keine Lösung statt, trotzdem erfolgt eine völlige Umwandlung der Chlorverbindung. Die Flüssigkeit, die eine bräunliche Farbe beibehielt, wurde samt dem Niederschlag in 90 ccm eiskaltes Wasser eingegossen und der schwach gelblich gefärbte, ungelöste Körper nach einigem Stehen in Eis filtriert. Derselbe enthält das Dijodpurin. Er wird zunächst in ungefähr 60 ccm sehr verdünntem Ammoniak heiſs gelöst; beim Wegkochen des Ammoniaks fällt dann das Dijodpurin als schwach gelbes, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 65—70% des angewandten Trichlorpurins. Zur völligen Reinigung dient das Ammoniumsalz. Zu seiner Bereitung suspendiert man den Jodkörper in der zehnfachen Menge heiſsem Wasser, fügt starkes Ammoniak bis zur völligen Lösung hinzu und behandelt die heiſse Lösung mit Tierkohle. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisiert das Ammoniumsalz langsam in glänzenden, ziemlich kompakten, flächenreichen Formen. Ist dasselbe noch gelb, so wird es nach Entfernung der Mutterlauge von neuem in heiſsem, verdünntem Ammoniak gelöst und durch abermalige Behandlung mit Tierkohle völlig entfärbt. Löst man das reine Salz wieder in verdünntem Ammoniak und versetzt heiſs mit Schwefelsäure, so fällt das reine Dijodpurin als farbloses, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute betrug 40% des Trichlorpurins; aus den Mutterlaugen wurden noch 15% gewonnen.

Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen.

Eine häufig auszuführende Arbeit ist die Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen aller Art.

Aus als Nebenprodukt gewonnenem unreinem Jodkalium oder Jodnatrium wird man das Jod durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure wieder

[1] *B.* 18. 1531. — [2] *B.* 31. 2561.

gewinnen. Harzige Rückstände wird man mit Soda zur Trockne dampfen und schmelzen, und aus der nachher bereiteten wässerigen Lösung das Jod durch salpetrige Säure fällen. Dazu giebt man Natriumnitrit zu, und säuert an.

Handelt es sich um Wiedergewinnung des Jods aus stark verunreinigten wässerigen Lösungen, so wird man etwa folgender Art verfahren. Man wird die Flüssigkeit, falls sie nicht neutral ist, neutralisieren, und reichlich mit schwefliger Säure[1] versetzen. Nach etwa 12 Stunden wird man dann das Jod als unlösliches Kupferjodür fällen. Um aus dem unlöslichen Kupferjodür das Jod zu gewinnen, wird man es mit Eisenfeilspänen und Wasser erwärmen, nachher filtrieren, und aus dem Filtrat das jetzt an Eisen gebundene Jod durch salpetrige Säure in Freiheit setzen.

Bei grofsen Mengen scheidet man aus dem Kupferjodür das Jod durch Glühen mit Braunstein oder durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure ab.

Das Sublimieren wiedergewonnenen Jods zu seiner Reinigung ist, namentlich wenn es feucht ist, eine unerfreuliche Arbeit. Man thut deshalb wohl besser, es mit Wasserdampf überzutreiben, und hernach im Exsikkator neben Calciumnitrat, welches hierfür besonders empfohlen wird, zu trocknen.

Wir finden im vorangehenden näheres über:

[1] *D. R.-P.* 2086.

Fluorieren.

Allgemeines über das Fluorieren.
Die Fluorierungsmittel.

Organische Fluorverbindungen sind bis zum Jahre 1898 kaum zugängliche Körper gewesen, obgleich die Methoden der Valentiner und Schwarzschen Patente, nämlich die Verwendung von Fluorsilber als Austauschmittel für das Fluor gegen Chlor, Brom oder Jod, sowie die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Diazokörper, auf welchen beiden Wegen sie nunmehr leicht darstellbar sind, schon längst von anderen vor ihnen benutzt waren. Hier ist also wieder einmal durch eine sorgsam durchdachte Ausarbeitung bereits bekannter Verfahren eine Klasse von Verbindungen, die die Theorie ebensolange wie alle anderen Halogenverbindungen voraussehen liefs, überhaupt erst allgemein zugänglich geworden. So liegen über 60 Jahre (Dumas 1834) zwischen der ersten Darstellung einer Fluorverbindung und ihrer leichten Gewinnbarkeit.

Damit ist denn nun die neue Aufgabe gegeben, sie auf ihre Umsetzungsfähigkeit mit dazu geeigneten Verbindungen zu prüfen.

Bei den gemischt halogenisierten Körpern, denen das folgende Kapitel gewidmet ist, werden wir Beispiele kennen lernen, dafs das, was z. B. mit Jodmethyl durchführbar ist, deswegen noch nicht mit Brom- oder Chlormethyl erzielt werden kann und umgekehrt. So mögen denn Fluorverbindungen sich als die zu manchen Umsetzungen brauchbarsten von allen Halogenderivaten erweisen. Von ganz besonderem Interesse wird die Feststellung sein, wie sich das Fluor in gemischt halogenisierten Verbindungen verhält. Ganz gleich, ob es sich als das am leichtesten oder am schwersten austauschbare Halogen erweist, immer wird es für den stufenweisen Ersatz der Halogene in solchen Verbindungen von aufserordentlichem Werte sein können.

Als Fluorierungsmittel haben bisher gedient:

Chromhyperfluorid.
Fluorsilber.
Fluorwasserstoffsäure.
Saures flufssaures Kalium.

Chromhyperfluorid.

JACKSON und HARTSHORN[1] stellten sich Chromhyperfluorid aus 180 g rauchender Schwefelsäure, 60 g Kaliumpyrochromat und 100 g Flufsspat dar. Sie kamen zu Difluorbenzoesäure $C_6H_3Fl_2COOH$, als sie es auf trockene Benzoesäure wirken liefsen. Diese bedekt sich dabei mit einer schwarzen Kruste, aus welcher die Difluorbenzoesäure durch Ausziehen mit Soda gewonnen werden kann.

Fluorsilber.

Obgleich die sachgemäfse Verwendung von Fluorsilber sehr leicht Fluorverbindungen liefert, ist es doch erst ziemlich spät für diesen Zweck in Betracht gezogen worden.

So erhielt MOISSAN[2] Fluoräthyl, als er Jodäthyl langsam auf Fluorsilber fliefsen liefs. Das entweichende Gas befreite er vom mitgerissenen Jodäthyl in der Art, dafs er es erst durch eine auf — 20° abgekühlte Röhre und hernach nochmals über Fluorsilber leitete.

MESLANS[3] brachte 1 Teil Chloroform, 2 Teile Jodoform und 1 Teil Fluorsilber in einen mit Eis gekühlten Kolben. Beim Anwärmen begann eine Gasentwickelung. Das Gas wurde ebenfalls auf — 23° abgekühlt, dann wiederum über erwärmtes Fluorsilber und hierauf über Kautschuk zur Fortnahme des Chloroformdampfes geleitet. Nachdem ihm durch Kupferchlorür noch Kohlenoxyd entzogen war, erwies es sich als reines Fluoroform. In ähnlicher Weise stellte CHABRIÉ[4] das ebenfalls gasförmige Methylenfluorid CH_2Fl_2 aus Methylenchlorid, und den Fluorkohlenstoff CFl_4 aus Tetrachlorkohlenstoff dar.

Die Art der Fluoroformgewinnung nach MESLANS[5] zeigt aber manche Übelstände. Die Umsetzung des Fluorsilbers mit Jodoform schreitet, wenn einmal eingeleitet, unter starker eigener Erhitzung rasch fort, so dafs das Chloroform in wenigen Augenblicken verdampft und das Jodoform teils fortsublimiert, teils allerhand verunreinigende Zersetzungsprodukte liefert bis herab zum freien Jod. Bei sehr kleinen in Arbeit genommenen Mengen kann man die flüssigen und festen Zersetzungsprodukte durch eine unverhältnismäfsig grofse Kühloberfläche hinter der mit einer Kältemischung beschickten Kühlschlange zurückhalten, dagegen sind die letzten Anteile an Chloroform und Fluorojodoform selbst nicht durch nachheriges Schütteln mit trockenem Kautschuk zu entfernen. Erschwerend wirkt bei der Reinigung des Fluoroformgases ferner seine grofse Aufnahmefähigkeit für riechende Substanzen, wie Gummi, Chloroform, Fluorojodoform u. s. w., die noch nach sorgfältiger Reinigung des Gases schon durch den Geruch deutlich nachweisbar sind.

Das von VALENTINER und SCHWARZ[6] herrührende Verfahren liefert aber jetzt einen so gleichmäfsigen langsamen Strom von Fluoroformgas, dafs seiner Verwendung zu Reaktionen aller Art nichts mehr im Wege steht.

---

[1] *B.* 18. 1993. — [2] *Cr.* 107. 260. u. 1155. — [3] *Cr.* 110. 717.
[4] *Cr.* 110. 1202. — [5] *B. Par.* 23. 2. 37. — [6] *D. R.-P.* 105916.

Je 1 kg Jodoform und Fluorsilber werden innig mit Sand gemischt, in einen Kolben gebracht und auf dem Wasserbade erwärmt. Bei ca. 40° beginnt die Reaktion und schreitet ganz allmählich fort, ohne durch weitere äufsere Wärmezufuhr unterstützt zu werden. Das freiwerdende Fluoroform geht zunächst durch ein mit Alkohol beschicktes System von Waschflaschen, wo es vom Jodoformgeruch und sonstigen Jodverbindungen befreit wird, und wird dann zur Reinigung von etwa vorhandenem Kohlenoxyd, wie bei Meslans, in ein mit Kupferchlorür gefülltes zweites Waschsystem geleitet. Aus diesem tritt das Fluoroform chemisch rein aus, und wird über Wasser aufgefangen. Die Umsetzung verläuft fast quantitativ. Auch ist dieses Arbeiten ungefährlich, weil die Möglichkeit des Verstopfens von Röhren durch fortsublimierendes Jodoform, wie es beim älteren Verfahren vorkommen kann, hier wegfällt.

Fluorwasserstoffsäure.

Die vollkommene Indifferenz der wässerigen Fluorwasserstoffsäure gegenüber vielen organischen Verbindungen zeigte Städeler,[1] von dem auch der Vorschlag zu ihrer Aufbewahrung in Guttaperchaflaschen herrührt. Sie nimmt aus diesen aber manches namentlich Eisenoxyd auf. Doch fällt auch dieser Übelstand nach Benedikt[2] fort, wenn die Flaschen aus reinem Hartgummi hergestellt werden.

Reinsch[3] warnt schon vor der heftigen Einwirkung der fluorwasserstoffhaltigen organischen Flüssigkeiten auf die Haut, die namentlich unter den Nägeln kaum erträgliche langandauernde Schmerzen verursacht, die er nur durch Eiskühlung mildern konnte.

Bereits im Jahre 1840 versuchte er durch Einleiten von Fluorwasserstoffgas in absoluten Alkohol Fluoräthyl darzustellen, vermochte aber diese gasförmige Verbindung nicht zu charakterisieren.

Später fand man dann, dafs die Fluorwasserstoffsäure wie die anderen Halogenwasserstoffsäuren Diazoverbindungen in fluorierte Körper überführt. Wenn auch die Methode scheinbar durch die bei den anderen Halogenwasserstoffsäuren gesammelten Erfahrungen gegeben war, so sind trotzdem also erst neuerdings durch Valentiner und Schwarz hier wirkliche Erfolge erzielt worden. Mit wie unerfreulichen Ergebnissen man bis dahin nach diesem Verfahren gearbeitet hat, ergiebt sich aus dem folgenden, dem man manchen Fingerzeig wird entnehmen können, wie ähnliche Klippen zu umschiffen sind.

Paterno und Oliveri stellten durch besondere Untersuchungen fest, dafs man fluorierte Kohlenwasserstoffe durch Zerlegung der Salze von Diazoverbindungen mit Fluorwasserstoffsäure überhaupt nicht erhalten könne.

Lenz[4] stellte durch Kochen der Diazobenzolsulfosäure mit ihr die Fluorbenzolsulfosäure $C_6H_4FlSO_3H$ dar.

Ebenso erhielt Mauzelius[5] durch Eintragen von α-Diazonaphtalinsulfosäure in erwärmte 50prozentige Flufssäure die Fluornaphtalinsulfosäure.

Ekbom und Mauzelius[6] erhielten Fluornaphtalin $C_{10}H_7Fl$, als sie α- oder β-Naphtylamin in einer Platinschale in starker Flufssäure lösten, und

[1] *Ann.* 87. 137. — [2] *Ch. Z.* 1891. — [3] *J. pr. Ch.* 1. 19. 314. — [4] *B.* 12. 581.
[5] *B.* 22. 1844. — [6] *B.* 22. 1846.

dazu eine mehr als zur Diazotierung genügende Menge in wenig Wasser gelösten Kaliumnitrits setzten. Neben teerigen Produkten bildet sich unter lebhafter Gasentwickelung Fluornaphtalin, welches sie nach Neutralisation mit Natriumkarbonat und Behandlung mit Natronlauge zur Trennung von Naphtolen mit Wasserdämpfen übertrieben.

SCHMITT und GEHREL[1] haben dann durch Zerlegen von jedesmal 10 bis 15 g Diazoamidosäure mit 200 ccm stark rauchender Fluſssäure in einer geräumigen Platinschale nach der Gleichung

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + 2\,HFl = C_7H_5FlO_2 + C_7H_7NO_2HFl + 2\,N$$

Fluorbenzoesäure erhalten. Auch sie warnen vor den Schmerzen in den Fingerspitzen, die sie dadurch milderten, daſs sie diese von Zeit zu Zeit in Natronlauge badeten.

Infolge der ungenügenden Resultate, die auf diese Art erzielt wurden, hat dann WALLACH[2] eine andere Methode der Verarbeitung der Diazoverbindungen vorgeschlagen. Er fand, daſs, wenn auch Salze anorganischer Basen der Diazoverbindungen nicht brauchbar sind, doch deren Piperidinverbindungen, also Salze mit organischer Base, gute Resultate geben, indem sich auf diesem Wege die Fluorverbindungen leicht und in reichlicher Menge gewinnen lassen.

Vermischt man z. B. eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid mit wässeriger Piperidinlösung, so erhält man quantitativ Benzoldiazopiperidid. Übergieſst man die lufttrockene zerriebene Verbindung mit konzentrierter Fluſssäure, so tritt bald stürmische Reaktion ein, und nach der Gleichung

$$C_6H_5N{=}N{-}NC_5H_{10} + 2\,FlH = C_6H_5Fl + N_2 + NHC_5H_{10}.FlH$$

bildet sich Fluorbenzol nebst fluſssaurem Piperidin und Stickstoff. Wegen der Leichtflüchtigkeit des Fluorbenzols ist ein mit guter Kältemischung umgebener Schlangenkühler zu verwenden, dessen Ende durch eine Glasröhre in Quecksilber taucht, und wegen der heftigen Einwirkung verarbeitet man nicht mehr als 10 g Benzoldiazopiperidid auf einmal, die mit 20—30 ccm Säure übergossen werden.

VALENTINER und SCHWARZ[3] haben dann ausführlich die Gründe dargelegt, aus denen alle vorbeschriebenen Verfahren der Fluorierung höchstens für geringe Mengen fluorierter Körper, wie sie für Laboratoriumszwecke ausreichen, in Betracht kommen können. Das brauchbarste von ihnen ist noch das WALLACHsche, das also auf der Zersetzung der getrockneten Diazopiperididverbindungen mit Fluſssäure beruht. Will man über die Grenze eines Laboratoriumsversuches hinausgehen, so erweist sich aber auch dieses Verfahren als unausführbar. Mehr als 10—15 g der Diazopiperididverbindung auf einmal in Reaktion zu bringen, ist nicht möglich, da die Zersetzung äuſserst stürmisch, oft explosionsartig verläuft und nur in geschlossenen, unter Druck stehenden Gefäſsen vorgenommen werden kann. Es würde bei der Vorsicht, mit welcher man arbeiten muſs, über eine Woche Zeit notwendig sein, um ein einziges Kilogramm einer Fluorverbindung nach obigem Verfahren zu fabrizieren.

Betrachtet man weiter die Methode von EKBOM und MAUZELIUS, so hat man also fluorwasserstoffsaures Naphtylamin mit Kaliumnitrit in offener Platin-

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 1. 395. — [2] *Ann.* 235. 258. — [3] *D. R.-P.* 96153.

schale zu erhitzen und erhält unter starker Gasentwickelung Fluornaphtalin. Faſst man die praktische Ausführung dieser Methode ins Auge, so findet man hier eigentlich alle Bedingungen erfüllt, die das Scheitern dieses Fluorierungsverfahren von vornherein garantieren. Denn nur gemäſsigte Reaktion, Arbeiten in geschlossenen Gefäſsen, wenig Hitze und möglichste Verdünnung, das sind die hauptsächlichsten Faktoren, mit denen man bei der groſsen Flüchtigkeit der fluorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu einem brauchbaren Fluorierungsverfahren zu gelangen hoffen kann. Nach der Ekbom-Mauzeliusschen Methode in geschlossenen Gefäſsen zu arbeiten ist aber unmöglich, da ein unbezwingbares Schäumen auftritt, wodurch die Röhren zugesetzt und die Apparate durch den sich steigernden Druck zertrümmert werden.

Valentiner und Schwarz stellten aber nunmehr fest, daſs Diazochloride in wässeriger Lösung direkt zur Herstellung von im Kern fluorierten Verbindungen verwendet werden können, was man, wie aus den vorangehend mitgeteilten Methoden ersichtlich, bis dahin für nicht recht möglich gehalten zu haben scheint. Damit ist jetzt ein Weg gebahnt, auf dem man leicht und in kürzester Zeit organische Fluorverbindungen in beliebig groſsen Quantitäten erhalten kann. Das Verfahren beruht somit auf der Zersetzung der wässerigen Diazochloridlösung mit Fluſssäure, entspricht also dem Arbeiten mit der Jodwasserstoffsäure unter gleichen Verhältnissen. Die bei allen früheren Methoden zur Darstellung von Fluorverbindungen auftretende stürmische Zersetzung der betreffenden Diazoverbindungen wird durch die starke wässerige Verdünnung dermaſsen gemildert, daſs selbst bei Chargen von 10 bis 20 kg der Zerfall allmählich und absolut ruhig verläuft. Die praktische Ausführung gestaltet sich darnach beispielsweise wie folgt:

10 kg Anilin werden in ein Gemisch von 32,5 kg Salzsäure und 20 kg Wasser unter gutem Umschütteln eingetragen und die gut abgekühlte Lösung des salzsauren Anilins wird mit 7,53 kg Nitrit diazotiert. Die Diazochloridlösung wird darauf zusammen mit 20 kg Fluſssäure in einen doppelwandigen Kessel gebracht, der mit Kugelkühler und einem Rohr versehen ist, welches in zwei hintereinander folgende in Eis stehende Wasserbehälter führt. Man erwärmt nun den Kessel vorsichtig, bis die Reaktion unter Stickstoffentwickelung beginnt, und steigert die Hitze erst gegen Ende der Reaktion.

Steigen keine Stickstoffblasen im vorgelegten Wassercylinder mehr auf, so ist der Prozess beendet. Das Reaktionsgemisch wird darauf neutralisiert, das gebildete Öl abgehoben, durch Wasserdampf übergetrieben und durch fraktionierte Destillation vollkommen gereinigt. Die gröſste Menge des gebildeten Fluorbenzols findet sich gewöhnlich im letzten Vorlagegefäſse, und ist bereits so rein, daſs sie direkt beim Siedepunkt 85° überdestilliert werden kann.

Als anderes Beispiel diene, daſs man zur Darstellung von Difluordiphenyl 9,2 kg Benzidin mit einer Mischung von 13,8 kg konzentrierter Salzsäure und 20 kg Wasser versetzt, und die abgekühlte Masse mit 7 kg Natriumnitrit diazotiert. Die klare Lösung des entstandenen Tetrazochlorides wird hierauf in heiſse Fluſssäure eingetragen, und nach beendeter Reaktion das Difluordiphenyl mit Wasserdämpfen übergetrieben, es bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 87°.

Flufssaures Kalium.

Dumas[1] erhielt beim Erwärmen von methylschwefelsaurem Kalium mit Fluorkalium Methylfluorid

$$CH_3{-}SO_4K + KFl = CH_3Fl + K_2SO_4.$$

Fremy[2] hat dann das gasförmige Fluormethyl und Fluoräthyl durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit saurem flufssaurem Kalium dargestellt

$$SO_4{<}^{K}_{CH_3} + HFlKFl = K_2SO_4 + HFl + CH_3Fl.$$

Die Umsetzung verläuft jedenfalls komplizierter als diese Gleichung angiebt, denn als Seubert[3] Fluoräthyl nach dieser Methode darstellte, mufste er es von der bis zu 25 % beigemischten Kohlensäure durch Ätzkali befreien.

Borodine[4] destillierte Benzoylchlorid mit dem sauren Kaliumsalz aus einer Platinretorte und erhielt so das Benzoylfluorid als eine bei 161° siedende das Glas wenig angreifende Flüssigkeit.

Im vorangehenden finden wir genauere Angaben über:

Die Austauschbarkeit der Halogene in den Verbindungen und die Darstellung gemischt halogenisierter Körper.

Allgemeines über die Einwirkung fremder Halogene auf bereits halogenisierte Körper.
Austauschbarkeit der Halogenatome und ihr verschiedenes Verhalten auch je nach den homologen Resten, mit denen sie verbunden sind.
Brom- und chlorhaltige Verbindungen.
Brom- und jodhaltige Verbindungen.
Chlor- und jodhaltige Verbindungen.

Über das Allgemeinverhalten von halogenisierten Körpern gegen fremdes Halogen weifs man etwa folgendes (siehe auch Seite 324).

Die Einwirkung von Brom und Chlor auf Jodverbindungen in der Fettreihe verläuft gleichartig. Beide verdrängen das Jod, während andererseits Brom durch Chlor[5] nicht verdrängt wird. Weiter zeigt die Bildung der Jodidchloride in der aromatischen Reihe, dafs das Chlor hier das Jod zu-

[1] *Ann.* 15. 59. — [2] *Cr.* 38. 393. — [3] *B.* 18. 2646.
[4] *Repert. de chim.* 1862. 336. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 34. 104.

nächst nicht verdrängt. Victor Meyer liefs hierauf durch Hirtz[1] die Frage entscheiden, wie sich in dieser Reihe das Brom verhält, da es den Jodidchloriden analoge Verbindungen nicht bildet.

Es zeigte sich, dafs es auf aromatische Jodverbindungen im allgemeinen glatt substituierend wirkt, ohne, wie in der Fettreihe, Jod zu verdrängen, aber auch ohne, wie Chlor in der aromatischen Reihe, Additionsprodukte zu bilden.

Bei allen Jodverbindungen, bei welchen eine, den Bromeintritt begünstigende Stelle offen ist, tritt die Bromierung leicht ein und liefert glatt ein einheitliches Jodbromprodukt, z. B. beim Jodbenzol, α-Jodnaphtalin u. s. w.

Sind mehrere solcher Stellen frei, so geht die Reaktion stürmisch vor sich, und es bildet sich dabei ein Gemenge der möglichen Isomeren, wie für das β-Jodnaphtalin

J

nachgewiesen wurde.

Wenn kein begünstigter Ort unbesetzt ist, so tritt entweder das Brom nur sehr unvollständig ein, wie bei dem p-Jodtoluol, oder es verdrängt unter geeigneten Bedingungen das Jod aus der Verbindung, wie bei der p- und m-Jodbenzoesäure

COOH COOH

J J .

Dazwischen stehen solche Körper, bei welchen je nach den Bedingungen das Brom sich substituiert oder das Jod austreibt, wie bei dem o- und p-Jodanisol

$O.CH_3$ $O.CH_3$

J J .

Auch Chlor kann, wenn die Substitutionsfähigkeit der Substanzen genügend grofs ist, neben Jod und Brom eintreten, wobei dann in untergeordnetem Mafse ein Jodidchlorid gebildet wird, wie bei dem m-Jodbromanisol, welches ein Chlorbromjodanisol $C_6H_2.ClBrJ.OCH_3$ liefert.

Die Austauschbarkeit der Halogene und ihr verschiedenes Verhalten auch je nach den homologen Resten, mit denen sie verbunden sind.

In sehr vielen Fällen pflegt man, betreffs späterer Austauschbarkeit, die in den betreffenden Körpern vorhandenen Halogenatome als gleich geeignet für diesen Zweck gegen in entsprechende Reaktion gebrachte Gruppen anzusehen, und so z. B. zwischen Bromäthyl und Jodäthyl wenig Unterschied

[1] *B.* 29. 1404.

zu machen, während der niedrige Siedepunkt des Chloräthyls 12° im Laboratorium meist als störend angesehen wird, und es deshalb weniger beliebt ist.

Aber eine alkoholische Lösung von Chloräthyl wird z. B. selbst beim Kochen mit Silbernitratlösung nicht verändert, während Bromäthyl unter diesen Umständen Salpetersäureäthylester nebst Bromsilber liefert.

Fischer[1] fand, daſs ein Gemisch von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Jodäthyl sich nach einiger Zeit von selbst erwärmt, und die Einwirkung bei gröſseren Mengen so heftig wird, daſs die ganze Masse unter explosionsartiger Gasentwickelung sich zersetzt. Beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen Molekülen Base und Bromäthyl aber am Rückfluſskühler wird die Reaktion ohne Gefahr in wenigen Stunden zu Ende geführt, und nach beendigter Reaktion erstarrt die Lösung zu einem Magma von Krystallen.

V. Meyer[2] teilt mit, daſs beim Propylieren des Benzylcyanids Brompropyl gar nicht, Jodpropyl dagegen sehr leicht alkylierend auf das Benzylcyanid einwirkt.

Victor Meyer[3] fand weiter im Laufe der zahlreichen Synthesen mit Hilfe organischer Halogenverbindungen, die er bei seinen Untersuchungen über die negative Natur organischer Radikale und die Existenz wahrer Nitrosokörper ausführte, daſs der Chloressigester sich zuweilen gänzlich verschieden vom Brom- und Jodessigester verhält. Das zeigte sich deutlich in seinem Verhalten gegen Desoxybenzoin, mit welchem dieser so unregelmäſsig und wenig glatt reagiert, daſs er nach lange fortgesetzten Versuchen schon anfing die Einführbarkeit des Restes $CH_2.COOC_2H_5$ in das Desoxybenzoin zu bezweifeln, als er fand, daſs die Reaktion in völlig glatter Weise mit Brom- oder Jodessigester durchgeführt werden kann. Ähnliche Beobachtungen hat schon früher E. v. Meyer[4] bei Synthesen mit Bromessigester gemacht. V. Meyer überraschte die Thatsache besonders deshalb, weil es nach seinen Erfahrungen bei den Synthesen mit Malon- und Acetessigester meist ziemlich gleichgültig ist, welches der drei Halogene in Reaktion gebracht wird.

Bischoff[5] fand, daſs man zu verschiedenen Produkten kommt, je nachdem man auf ein Molekül Natriummalonsäureester ein Molekül Tetrachloräthan oder Tetrajodäthan wirken läſst.

Äthylenchlorid und Natriummalonsäureester[6] liefern Butantetrakarbonsäureester

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2\,CHNa\begin{matrix} \diagup COO.C_2H_5 \\ \\ \diagdown COO.C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CH\begin{matrix} \diagup COO.C_2H_5 \\ \diagdown COO.C_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH_2-CH\begin{matrix} \diagup COO.C_2H_5 \\ \diagdown COO.C_2H_5 \end{matrix} \end{matrix} + 2\,NaCl.$$

Äthylenbromid giebt weit schlechtere Ausbeuten, während Äthylenjodid sich mit dem Natriummalonsäureester schon in Kälte lebhaft unter Entweichen von Äthylen und Bildung von Acetylentetrakarbonsäureester

$$\begin{matrix} CH\begin{matrix} \diagup COO.C_2H_5 \\ \diagdown COO.C_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH\begin{matrix} \diagup COO.C_2H_5 \\ \diagdown COO.C_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

zersetzt.

---

[1] *B.* 9. 885. — [2] *Ann.* 250. 153. — [3] *B.* 21. 1292.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 19. 487. — [5] *B.* 28. 2832. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 45. 479.

Das Trimethylen $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$ verbindet sich mit Brom langsam zu dem Additionsprodukt Trimethylenbromid $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$.

$$C_3H_6 + Br_2 = C_3H_6Br_2.$$

Chlor wirkt dagegen im Sonnenlicht explosionsartig ein und liefert im zerstreuten Tageslicht sogleich das Substitutionsprodukt Dichlortrimethylen $CCl_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$.

$$C_3H_6 + Cl_2 = C_3H_4Cl_2 + 2HCl.$$

Zum Trimethylenchlorobromid, von dem wir hernach noch hören, kann man natürlich auf diesem Wege überhaupt kaum kommen. Man erhält diese so wichtige Verbindung aber durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Trimethylenbromid oder durch Addition von Bromwasserstoffsäure an Allylchlorid (siehe also weiterhin).

Vielleicht ist das Verhältnis von Jodmethyl zu Jodäthyl ein ähnliches, wie das zwischen Methylalkohol und Äthylalkohol. Es kann doch keinem Zweifel unterliegen, dafs ersterer für viele Zwecke brauchbarer als letzterer ist, z. B. schon hinsichtlich der Lösungsfähigkeit für in Reaktion zu bringende anorganische Salze, worüber wir im allgemeinen Teil ausführliches hörten, und so mag auch Jodmethyl manches ermöglichen, wenn Jodäthyl nicht zum Ziele führen will.

Die Anfangsglieder der Gruppen nehmen ja oft eine Art von Ausnahmestellung ein. Denken wir z. B. an die Ameisensäure im Verhältnis zur Essigsäure von denen die erstere doch ebensowohl Aldehyd wie Säure ist $\begin{matrix}H—C=O\\|\\OH\end{matrix}$, und ebensogut Oxyformaldehyd heifsen könnte, während die zweite mit einem Aldehyd nichts mehr zu thun hat. $CH_3—C\lessdot^{O}_{OH}$.

So ist es auch bekannt, dafs Vinylbromid[1] $CH_2=CHBr$, also das erste Glied einer Reihe, mit seinem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom schwieriger als andere Alkylhalogenide und in der Regel in anderem Sinne reagiert, während Äthyljodid $CH_3—CH_2J$ bei vielen Reaktionen durch Allyljodid $CH_2=CH—CH_2J$ trotz dessen ebenfalls doppelt gebundenem Kohlenstoffatom ersetzt werden kann, ohne dafs die Reaktionen anders verlaufen. Deswegen wird Allyljodid im allgemeinen dem Vinylbromid vorzuziehen sein.

Alkylierungen verlaufen nun einmal erfahrungsgemäfs oft bei Verwendung von Jodmethyl glatt und rasch, dagegen bei Verwendung von Halogenäthylpropyl u. s. w. weniger glatt und vollständig. Ganz besonders fallen diese Thatsachen bei der Alkylierung des Trimethyltrimethylentrisulfons in die Augen, welches nach Baumann und Fromm[2] durch Jodmethyl und Kalilauge schon in der Kälte quantitativ in sein trimethyliertes Derivat übergeführt wird, wäh-

---

[1] *B.* 29. 693. — [2] *B.* 22. 2608.

rend dieselbe Substanz durch Jodäthyl oder Jodallyl und Kalilauge selbst bei Anwendung von Wärme nur zum Teil alkyliert und durch kohlenstoffreichere Radikale der aliphatischen Reihe gar nicht substituiert werden kann. Nimmt nun hier die Reaktionsfähigkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Radikale ab, so gilt das nach FROMM[1] in diesem Falle, dem aber viele ähneln mögen, nur für die aliphatische, nicht für die aromatische Reihe, denn Benzylchlorid $C_6H_5-CH_2Cl$ (Phenylmethylchlorid) nähert sich in seinem Verhalten am meisten dem Methylchlorid. Alkylierungen verlaufen bei Verwendung von Benzylchlorid nach ihm meist glatt und quantitativ. Sicher ist jedoch, wie wir bei der Estergewinnung aus Salzen und Halogenalkyl sehen werden, dafs Benzyljodid dem Benzylchlorid an Umsetzungsfähigkeit wiederum weit überlegen ist, worauf gleich hier hinzuweisen nicht unterlassen werden soll.

Was hier FROMM vom Verhältnis der Reaktionsfähigkeit des Benzylchlorids zum Methylchlorid sagt, scheint ganz allgemein gültig zu sein, d. h. während gerade Kohlenstoffketten mit wachsender Länge immer schwerer das Halogen belasten, es immer weniger beweglich machen, scheinen die, sozusagen als geschlossenes Ganze, seitwärts stehenden Ringe diesen Einfluss nicht auszuüben, sind doch Äthylenbromid und o-Xylylenbromid

$$\begin{array}{l} CH_2.Br \\ | \\ CH_2.Br \end{array} \qquad C_6H_4\begin{array}{l} CH_2.Br \\ CH_2.Br \end{array}$$

von als gleich zu erachtender Reaktionsfähigkeit.

Weiteres über das verschiedene Verhalten, verschieden halogenisierter Verbindungen finden wir noch im Abschnitt über Esterbildung, siehe deshalb auch dort.

Aus dem vorangehenden ersehen wir, dafs die verschiedene Reaktionsfähigkeit der einzelnen Halogene sich somit auch in den organischen halogenisierten Verbindungen erhält, d. h. auch hier zum Vorschein kommt. Damit kommen wir nun auf das eigentliche Thema dieses Abschnittes, nämlich auf die Vorteile, die es bieten kann, gemischt halogenisierte Körper herzustellen, bei denen man hernach das eine Halogenatom, nämlich das leichter reagierende, durch eine Gruppe ersetzen kann, ohne dafs schon das andere Halogenatom mit in Wirksamkeit tritt, welches dann seinerseits später unter anderen Bedingungen gegen eine weitere Gruppe ausgetauscht wird.

Von HENRY[2] liegen z. B. ausführliche Untersuchungen über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern vor. Weiter sei hier auch an die Synthese des Taurins mittels Äthylenchlorobromids[3] durch JAMES erinnert. Bei dieser wird erst das Brom ersetzt, und der so erhaltene Chlorkörper hernach ins Taurin übergeführt.

Ausführlicher seien die Anfangsreaktionen der so übersichtlichen Synthese des Piperidins durch GABRIEL[4] hier wiedergegeben, die auf der Verwendung von Trimethylenchlorobromid beruht.

---

[1] *B.* 28. 1302. — [2] *B.* 16. 1366. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 20. 351.
[4] *B.* 25. 418.

Er ging vom Phenolnatrium aus, das er sich aus Natriumalkoholat und Phenol bilden liefs, und liefs auf dieses in der absolut alkoholischen Lösung Trimethylenchlorobromid wirken

$$C_6H_5ONa + Br(CH_2)_3Cl = NaBr + C_6H_5O.(CH_2)_3Cl.$$

So kam er, indem nur das Bromatom mit dem Natrium reagiert, das Chloratom sich aber an der Reaktion nicht beteiligt, zum γ-Chlorpropylphenylester $C_6H_5O—CH_2—CH_2—CH_2Cl$. Die Ausbeute betrug 55 % der Theorie.

Auf diesen Ester liefs er jetzt Natriummalonsäureester wiederum in absolutem Alkohol einwirken

$$C_6H_5O.(CH_2)_3Cl + NaCH(COO.C_2H_5)_2 = NaCl + C_6H_5O.(CH_2)_3.CH.(COO.C_2H_5)_2$$

und erhielt den γ-Phenoxypropylmalonsäureester in einer sehr reichlichen Ausbeute, indem also erst bei dieser zweiten Reaktion das Chloratom des ursprünglichen Trimethylenchlorobromids ausgetauscht wurde. Durch Verseifung kam er von diesem aus zur freien γ-Phenoxypropylmalonsäure $C_6H_5O—CH_2—CH_2—CH_2—CH.(COOH)_2$, welche beim Erhitzen leicht einmal Kohlensäure verliert, wie das ja alle Säuren thun, bei denen 2 Karboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom sitzen. Das führt zur δ-Phenoxyvaleriansäure $C_6H_5O—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$. Die weitere Fortführung der Synthese wollen wir, als nicht in den Rahmen des Buches fallend, hier nicht wiedergeben.

Wir gehen nunmehr zur Darstellung gemischt halogenisierter Körper über, welche wir in folgender Reihenfolge betrachten wollen:

Brom- und chlorhaltige Verbindungen
Brom- und jodhaltige Verbindungen
Chlor- und jodhaltige Verbindungen.

Brom- und chlorhaltige Verbindungen.

Ganz allgemein mufs man zu Brom und Chlor enthaltenden Körpern durch Addition von Brom oder Bromwasserstoff an ungesättigte chlorhaltige Verbindungen und von Chlor oder Chlorwasserstoff an ungesättigte bromhaltige Verbindungen kommen.

Simpson[1] bereitet sich eine Chlorbromlösung in der Weise, dafs er 31 g Brom in 120 g einer Mischung von gleichen Raumteilen starker unterchloriger Säure und Wasser löst, und in diese mit Eis gekühlte Lösung Chlor bis zur Sättigung leitet. Läfst man in die so bereitete Lösung Äthylengas treten, so erhält man Chlorbromäthylen C_2H_4BrCl.

James[2] löste 200 g Brom in 1 kg eines Gemisches von gleichen Volumen Salzsäure und Wasser und leitete unter Kühlen mit Eis Chlor bis zur Sättigung ein; dann wurde Äthylen eingeleitet, und das abgeschiedene Öl durch Destillation gereinigt; es wurden 140 g Äthylenchlorobromid erhalten.

Läfst man Allylbromid C_3H_5Br einige Tage mit der Lösung stehen, so erhält man Chlordibromallyl $C_3H_5Br_2Cl$. Geht man hierbei vom Allylchlorid C_3H_5Cl aus, so kommt man zum Dichlorbromallyl $C_3H_5Cl_2Br$.

---

[1] *J. B.* 1878. 413. — [2] *B.* 16. 79.

Reboul[1] kam zum Trimethylenchlorobromid, als er Allylchlorid mit bei + 15° gesättigter Bromwasserstoffsäure 7 bis 8 Stunden auf 100° erhitzte. Die Umsetzung war in dieser Zeit aber noch keine vollständige geworden. Fraktionierte Destillation lieferte es rein:

$$CH_2=CH-CH_2Cl + HBr = CH_2Br-CH_2-CH_2Cl.$$

Lössner[2] brachte Äthylenbromid im molekularen Verhältnis mit Antimonpentachlorid zusammen. Nach kurzer Zeit beginnt eine Reaktion, die nach schwachem Erwärmen bald beendigt ist. Er goſs dann das Gemisch in konzentrierte Salzsäure, die die Antimonverbindungen in Lösung hält, und trocknete und rektifizierte das abgeschiedene Öl, welches sich als symmetrisches Äthylenchlorobromid erwies:

$$2C_2H_4Br_2 + SbCl_5 = 2CH_2Cl-CH_2Br + SbCl_3 + Br_2.$$

Friedel und Silva[3] kamen, indem sie auf das Propylenbromid $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$ Quecksilberchlorid $HgCl_2$ wirken lieſsen, zum Trimethylenchlorobromid $CH_2Cl-CH_2-CH_2Br$, welches wohl die beste Darstellung desselben sein wird.

Läſst man zu 20 g Acetylenchlorojodid, welche sich unter Wasser befinden, 18 g Brom langsam flieſsen, so erhält man nach Plimpton[4]

$$C_2H_2ClJ + Br_2 = C_2H_2ClBr + BrJ$$

Acetylenchlorobromid.

Henry[5] lieſs auf Äthylenchlorojodid einen groſsen Überschuſs von Brom etwa das Dreifache der Theorie einwirken, weil bei geringeren Mengen die Umsetzung nicht quantitativ ist. Das Gemisch der beiden Flüssigkeiten erhitzt sich bis fast zum Sieden. Trotzdem findet keine Bromwasserstoffentwickelung statt, und man erhält durch fraktionierte Destillation Äthylenbromochlorid.

$$CH_2Cl-CH_2J + Br_2 = CH_2Cl-CH_2Br + BrJ.$$

In gleicher Weise wirkt das Brom auf Chlorjodpropylalkohol $C_3H_5ClJ.OH$ ein, es geht dadurch in Chlorbrompropylalkohol über.

Denzel[6] lieſs Chloräthyl mit dem nötigen Brom in zugeschmolzenen Röhren wochenlang im Sonnenlicht stehen. Es hatte sich Chlordibromäthan $CH_3-CClBr_2$ gebildet. Daneben waren aber auch $CH_2Br-CHClBr$ sowie noch anders substituierte Äthane entstanden.

Bei Körpern der aromatischen Reihe wird man ganz allgemein die gechlorten Nitrokörper in Chlorbromkörper überführen können, indem man sie zu Amidokörpern reduziert, diese diazotiert und mit Kupferbromür behandelt. Ebenso wird man gebromte Nitrokörper durch schlieſsliche Behandlung mit Kupferchlorür in Chlorbromkörper verwandeln können.

Bei der Beständigkeit der aromatischen Verbindungen wird man auch gechlorte Körper direkt mit Brom, gebromte Körper direkt mit Chlor behandeln können. So erhält man nach Willgerodt[7] Chlorbromxylol $C_6H_2.Br.Cl.(CH_3)_2$, wenn man zu 10 g Chlor-p-Xylol etwas Eisenfeile fügt und

---

[1] *J. B.* 1874. 498. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 13. 421. — [3] *J. B.* 1874. 498.
[4] *J. Ch.* 41. 393. — [5] *B. Par.* 42. 263. — [6] *Ann.* 195. 196.
[7] *J. pr. Ch.* 2. 39. 403.

dann 10 g Brom einträgt. Leitet man in die eisessigsaure Lösung von 3,5-Dibromanilin nach LANGER[1] die genügende Chlormenge, so erhält man 2,4,6-Trichlor-3,5-Dibromanilin $C_6Cl_3Br_2.NH_2$. Man kann dann z. B. mittels der Diazoreaktion den Amidorest gegen Wasserstoff austauschen, und so zum Trichlordibrombenzol kommen.

JUVALTA[2] kommt folgender Art zum Dichlordibromphtalsäureanhydrid. Die Gründe für diese Art des Arbeitens haben wir bei seiner Darstellung des Tetrachlorphtalsäureanhydrids mitgeteilt.

10 kg Dichlorphtalsäureanhydrid werden in 50 kg rauchender Schwefelsäure von 50 bis 60 $^0/_0$ Anhydridgehalt gelöst, dann auf 60^0 erwärmt und allmählich mit 15 kg Brom versetzt. Die weitere Verarbeitung erfolgt genau so, wie es beim JUVALTAschen Verfahren für die Darstellung des Tetrabromphtalsäureanhydrids angegeben ist. Auch dies Dichlordibromphtalsäureanhydrid sublimiert unzersetzt in Nadeln.

Brom- und jodhaltige Verbindungen.

SIMPSON[3] bereitet sich Bromjod durch Eintragen von mehr als ein Mol. fein gepulvertem Jod in ein mit der sechsfachen Menge Wasser vermischtes Mol. Brom. Die wässerige Bromlösung wird unter äufserlicher Kühlung während des Eintragens von Jod tüchtig umgerührt. Die erhaltene schwarze Lösung wird durch Absetzen und Dekantieren vom ungelösten Jod getrennt. Leitet man in diese Lösung Äthylen, so scheidet sich ein Öl ab, welches sich als Bromjodäthylen C_2H_4BrJ erweist

$$CH_2{=}CH_2 = CH_2Br{-}CH_2J.$$

Wird in gleicher Weise Propylen eingeleitet, so erhält man Bromjodpropylen C_3H_6BrJ.

LAGERMARCK[4] kam zum Äthylidenbromojodid $CH_3{-}CHBrJ$ schliefslich folgender Art. Schon PFAUNDLER und REBOUL hatten die Verbindung durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in der Kälte auf Bromäthylen C_2H_3Br dargestellt. Er fand aber, dafs die Verbindung viel leichter erhalten wird, wenn man anstatt wässriger Jodwasserstoffsäure das wasserfreie Gas auf Bromvinyl $CH_2{=}CHBr$ wirken läfst. Die Reaktion geht jedoch nicht vor sich, wenn man einfach gasförmige Jodwasserstoffsäure und Bromvinyl in Gasform durch ein mit Glasscherben gefülltes U-förmiges Rohr leitet. Selbst wenn dieses in siedendem Wasser hängt, bilden sich nur Spuren der Verbindung. Wenn aber trockenes Jodwasserstoffgas längere Zeit unter Druck auf Bromvinyl einwirkt, tritt leicht Verbindung ein. Deshalb gab er eine abgewogene Menge Jodphosphor PJ_3 in ein Einschmelzrohr, dann eine Kugel, die vollkommen mit dem zu dessen Zersetzung nötigen Wasser gefüllt war. Ein Reagenzglas, in dem sich die berechnete Menge Vinylbromid befindet, schiebt man darüber und schmilzt zu. Nunmehr kommt das Ganze in eine Kältemischung, das gefrierende Wasser sprengt die Kugel, und nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung zerlegt das schmelzende Eis den Jodphosphor. Nach einer

---

[1] *Ann.* 215. 119. — [2] *D. R.-P.* 50177.
[3] *B.* 7. 131. — [4] *B.* 7. 912.

Woche ist aller Jodwasserstoff absorbiert, und man erhält sehr reines Äthylidenbromojodid

$$CH_2{=}CHBr + HJ = CH_3{-}CHBrJ.$$

Auf diese Art wurden mehrere hundert Gramm von ihm dargestellt.

Weiter erhielt REBOUL,[1] als er Vinylbromid $CH_2{=}CHBr$ mit bei $+4^0$ gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 100^0 erhitzte, in kurzer Zeit Äthylenbromojodid $CH_2J{-}CH_2Br$.

HENRY[2] kommt zum Bromjodmethan CH_2BrJ, indem er Methylenjodid mit einer unzureichenden Menge Brom oder besser Bromjod behandelt, und das Produkt durch fraktionierte Destillation reinigt. Es ist eine farblose, sehr schwere Flüssigkeit vom Siedepunkt 139^0.

HIRTZ[3] fand, dafs Brom in ähnlicher Weise auf Jodbenzol wirkt, wie auf Benzol. Er führte deshalb die Bromierung in gleicher Weise aus, und kam so zum p-Jodbrombenzol.

Die Bromierung von p-Jodtoluol geht, wie er fand, nur sehr langsam von statten. Es ist nötig, von Anfang an Halogenüberträger zuzufügen. Man erhält ein zwischen 250 und 265^0 nicht ganz unzersetzt siedendes Öl, das sich als Bromjodtoluol erwies.

Die Einwirkung von Brom auf m-Jodtoluol ist aufserordentlich heftig. Es wurden daher keine Halogenüberträger benutzt, ja die Reaktion mufste durch Kühlen mit Eiswasser gemindert werden. Es resultierte ebenfalls ein Bromjodtoluol. Das o-Jodtoluol erwies sich hinsichtlich der Bromeinwirkung als zwischen der p- und m-Verbindung stehend. Es brauchte erst zum Schlufs ein Halogenüberträger zugefügt zu werden. Auch hier bildete sich ein Jodbromtoluol.

Die Fortsetzung seiner Untersuchungen ergab, dafs sich p-Jodbenzoesäure nicht bromieren läfst, sondern in p-Brombenzoesäure übergeht, ebenso verhielt sich m-Jodbenzoesäure, dagegen ergab o-Jodbenzoesäure, mit Brom auf 180^0 erhitzt, die 2-Jod-5-Brombenzoesäure.

BENEDIKT und SCHMIDT[4] erhielten durch Kochen von 1 Teil Tribromphloroglucin mit einer Lösung von 1 Teil Jodkalium in 15 Teilen Wasser Bromdijodphloroglucin $C_6BrJ_2(OH)_3$.

Schliefslich sei wieder darauf hingewiesen, dafs, wenn man von bromhaltigen Diazokörpern ausgeht, die Jodwasserstoffsäure zu gemischt halogenisierten Körpern führen wird.

Als SILBERSTEIN[5] z. B. eine wässerige Lösung des Tribromdiazobenzolnitrats mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure versetzte, schied sich unter stürmischer Stickstoffentwickelung Tribromjodbenzol $C_6H_2Br_3J$ aus.

Chlor- und jodhaltige Verbindungen.

Chlor und Jod gleichzeitig enthaltende Verbindungen wird man durch Addition von Chlor (Jod) oder Chlorwasserstoff (Jodwasserstoff) an Jod-(Chlor-)

---

[1] *Ann.* 155. 215. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 32. 431. — [3] *B.* 29. 1405.
[4] *M. Ch.* 4. 605. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 27. 119.

haltige ungesättigte Verbindungen erhalten können. Auch wird man durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf chlorhaltige Diazoverbindungen zu ihnen können u. s. w.

Die meisten Chlor und Jod gleichzeitig enthaltenden Verbindungen werden aber mittels Chlorjod oder Chlorjodsalzsäure erhalten.

Simpson,[1] der das Chlorjod zuerst zu Additionszwecken an ungesättigte Verbindungen benutzt hat, leitete Äthylengas in eine wässerige Chlorjodlösung, wobei sich das Additionsprodukt, das Äthylenchlorojodid $CH_2Cl—CH_2J$, als Öl am Boden abschied, welches fraktioniert wurde.

Nach Sabanejeff[2] wird Acetylen von einer wässerigen Lösung von Chlorjod um so besser absorbiert, je konzentrierter diese ist. Doch geben zu konzentrierte Lösungen wiederum zur Entstehung gemischter Produkte Veranlassung, welche sich schwer trennen lassen. Am besten bewährte sich folgendes Verfahren. Jodpulver wird mit dem sechsfachen Gewicht Wasser übergossen und unter Abkühlen und Rühren Chlor bis zur völligen Sättigung eingeleitet, die Flüssigkeit sodann noch mit etwas Jod digeriert und von dessen ungelöstem Rest abgegossen. Die Absorption des Acetylens erfolgt immer nur langsam, völlige Entfärbung tritt niemals ein. Das sich abscheidende Öl ergiebt bei der Fraktionierung nach entsprechender Vorbehandlung etwas Acetylendichlorid und viel Acetylenchlorojodid. 300 g Jod lieferten nämlich 412 g Rohprodukt, aus denen 20 g Acetylendichlorid $CHCl=CHCl$, 250 g Acetylenchlorojodid vom Siedepunkte 114—118° und 70 g nicht destillierbares Produkt gewonnen wurden.

Holand[3] erhitzte 6,3 g Methylenchlorid mit 38 g Jod und 24 g Brom, was 4 Mol. BrJ entspricht, etwa 6 Wochen lang im Rohr bis auf 180°. Es hatte sich viel Jodwasserstoff gebildet. Durch Wasserdampfdestillation wurde ein Öl erhalten, dessen fraktionierte Destillation das bei 131° siedende Dichlorjodmethan $CHJCl_2$ sowie das bei 185° übergehende zu Krystallen erstarrende Dichlordijodmethan CJ_2Cl_2 ergab.

Paterno und Peratoner[4] erhielten durch Erhitzen von Acetylenjodid $C_2H_2J_2$ mit 2 Teilen Quecksilberchlorid und Alkohol auf 180—190° während 10 Stunden und Destillieren des Produkts mit Wasserdampf Acetylenchlorojodid $CHCl=CHJ$.

Schlagdenhaufen[5] fand, daſs wenn man Jodoform CHJ_3 mit ätherischer Quecksilberchloridlösung auf 150° erhitzt, man Chlorojodoform also Dichlorjodmethan $CHJCl_2$ erhält.

Kehrmann und Tiesler[6] erhielten Jodchlordioxychinon

O
Cl OH
HO J ,
O

indem sie die starkangesäuerte Lösung des Chlordioxychinons tropfenweise mit der im richtigen Verhältnis gemischten Lösung von Jodkalium und jod-

[1] *Ann.* 127. 372. — [2] *Ann.* 216. 264. — [3] *Ann.* 240. 233.
[4] *J. B.* 1890. 873. — [5] *J. B.* 1856. 576. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 40. 487.

saurem Kalium versetzten. Das sich anfangs ausscheidende Jod verschwindet fast momentan, und nach kurzer Zeit fällt die gewünschte Verbindung als Krystallpulver beinahe quantitativ aus. Sie verfuhren also genau so, als ob sie einen von Chlor freien Körper hätten jodieren wollen.

Erlenmeyer[1] verfuhr, da die Darstellung von reinem Einfach-Chlorjod einige Schwierigkeiten bietet, so, dafs er an seiner statt die von Schützenberger[2] entdeckte leicht zu gewinnende und beständige **Chlorjodsalzsäure** $JCl + HCl$ benutzte. Man erhält diese, wenn Jod in Salzsäure verteilt und dann unter Umschütteln allmählich Natriumnitrit eingetragen wird, bis alles Jod in Lösung gegangen ist. Aus der angewendeten Menge Jod läfst sich der Gehalt an Chlorjodsalzsäure im Flüssigkeitsvolum berechnen. Die Versuche, das Chlorjod aus der wässerigen Flüssigkeit an Zimtsäure $C_6H_5—CH=CH—COOH$ anzulagern, führten nicht zum Ziel, da Umlagerungen eintraten. Daraufhin versuchte er die Phenylchlorjodpropionsäure $C_6H_5—CHCl—CHJ—COOH$ (Chlorjodzimtsäure) unter Ausschlufs von Wasser zu erhalten. Nach Schützenberger läfst sich die Chlorjodsalzsäure der wässerigen Lösung unverändert durch Äther entziehen. Diese ätherische Lösung führte dann zum Ziele. Nachdem sie mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde darin eine etwas geringere als die molekulare Menge Zimtsäure aufgelöst. Zunächst war keinerlei Reaktion bemerkbar. Die Lösung wurde sodann im Exsikkator neben Schwefelsäure und Kalihydrat verdunsten gelassen. In dem Mafse als der Äther verdunstete, schieden sich aus der gelben Flüssigkeit Krystalle aus, die sich aber als Zimtsäure erwiesen. Nachdem durch weiteres Verdunsten des Äthers der Krystallbrei dicker geworden war, begann sich Chlorwasserstoff zu entwickeln, und gleichzeitig die Bildung des Additionsproduktes. Nunmehr wurde jedesmal die trockene ätherische Lösung bis zur beginnenden Zersetzung der Chlorjodsalzsäure abdestilliert, und dann erst Zimtsäure in feinstgepulverter Form in sie gegeben. Man läfst hernach unter der Gloke stehen, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, löst das trockene Krystallmehl in Chloroform, fällt mit Ligroin, und kommt so zur krystallisierten Phenylchlorjodpropionsäure, die schon bei längerer Berührung mit Wasser, beim Erwärmen mit ihm auf 70° sogleich in Phenyljodmilchsäure $C_6H_5—CH.OH—CHJ—COOH$ übergeht.

Dittmar[3] hat zuerst auf die Anlagerung des Chlorjods (Bromjods) an Alkaloide hingewiesen, und soll die Zahl der angelagerten Halogengruppen im allgemeinen der Zahl der Pyridinkerne, die man in der betreffenden Pflanzenbase anzunehmen hat, entsprechen. Auch er stellte seine Chlorjodlösung aus einer Mischung von Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure, oder durch Einleiten von Chlor auf in Wasser suspendiertes Jod her.

Die Addition des Chlorjods an Basen führt man beim Chinolin[4] z. B. folgender Art aus. Man suspendiert 3 kg Jod in der vierfachen Menge Wasser, worauf man so lange Chlor einleitet, bis ersteres gelöst ist. Die so erhaltene Lösung von Chlorjodchlorwasserstoff wird mit einer salzsauren Lösung von 5,2 kg Chinolin zusammengebracht. Sofort fällt das Additionsprodukt C_9H_7NJCl aus. Oder man löst 5 kg Jodkalium in 5 kg Wasser und setzt 25 kg Salzsäure zu. Dieser Lösung werden nach und nach 4,8 kg Natrium-

[1] *Ann.* 289. 269. — [2] *J. B.* 1877. 216.
[3] *B.* 18. 1612. — [4] *D. R.-P.* 30358.

nitrit hinzugefügt, worauf durch den jodabscheidenden Einflufs der salpetrigen Säure eine klargelbe Lösung erzielt wird. Bei Zugabe einer salzsauren Lösung von 3,85 kg Chinolin erhält man das gleiche Additionsprodukt, das nach dem Auswaschen mit Wasser rein ist. Die entsprechenden Derivate liefern z. B. auch Chinolinchlormethylat und Tetrahydrochinolinchlormethylat.

Jodverbindungen, besonders o-Jodverbindungen der aromatischen Reihe, addieren oft Chlor. So erhält man nach WILLGERODT,[1] wenn man 1 Teil Jodbenzol in 4 Teilen Chloroform löst, und Chlor durchleitet, das Additionsprodukt $C_6H_5J.Cl_2$ das Phenyljodidchlorid. o-Jodtoluol[2] liefert so $CH_3.C_6H_4J.Cl_2$ Tolyljodidchlorid.

Löst oder verteilt man[3] 1 Teil o-Jodbenzoesäure in 20 Teilen Chloroform, so scheidet sich beim Einleiten von Chlor das Jodidchlorid dieser Säure $Cl_2.C_6H_4J.COOH$ aus.

ASKENASY und v. MEYER[4] leiteten Chlor 1 Stunde lang in eine gekühlte Lösung von 3 g o-Jodbenzoesäureester in 10 ccm Chloroform, und kamen so zum Jodidchlorid dieses Esters $C_6H_4<^{COO.C_2H_5}_{J.Cl_2}$.

Wir finden im vorangehenden näheres über:

[1] *J. pr. Ch.* 2. 33. 155. — [2] *B.* 26. 360. — [3] *D. R.-P.* 71346.
[4] *B.* 26. 1361.

Darstellung von Salzen und Alkaloiden nebst der Zerlegung der Salze in Säuren und Basen u. s. w.

Die Salze und salzartigen Verbindungen, welche zur Trennung isomerer Verbindungen herangezogen werden können, finden wir später im Kapitel „Trennung isomerer Verbindungen“. Doch läfst es sich nicht umgehen, einzelne von ihnen auch schon in diesem Kapitel anzuführen. Auf sie wird aber in jenem späteren Abschnitt wiederum hingewiesen werden.

Die Gewinnung von Salzen aus Säuren und Basen ist eine auch beim anorganischen Arbeiten sehr oft auszuführende Arbeit, und viele Methoden erscheinen dem sich mit organischer Chemie Beschäftigenden so selbstverständlich, dafs ihre Anführung hier unnötig ist. Sie werden deshalb nur so weit erwähnt werden, als der Zusammenhang es erfordert.

Überführung organischer Säuren in Salze mit anorganischen und organischen Basen sowie Reindarstellung von Säuren mit Hilfe von Salzen.

Man kann wohl sagen, alle Säuren lassen sich durch Zugabe von Natronlauge, Kalilauge, und, abgesehen von verschwindenden Ausnahmen, von Ammoniak in Lösung bringen. In starker Kali- oder Natronlauge sind aber viele solche Salze schwer löslich, so dafs man nicht zu konzentriertes Alkali zum Lösen verwenden soll. Hat man also Säuren in Wasser gelöst oder aufgeschwemmt, so wird man sie mittels der genannten Alkalien in die entsprechenden wasserlöslichen Salze überführen können.

Einen Überschufs an Kalk- oder Barytwasser entfernt man, wenn auch sie zu löslichen Salzen führen, durch nachträgliches Einleiten von Kohlensäure. Kennt man die Menge der Säure, so kann man durch Zugabe der theoretisch nötigen Quantität direkt auf neutrales Salz hinarbeiten. Ist sie unbekannt, und treibt die Säure Kohlensäure aus, so wird man durch Zusatz von in

Wasser unlöslichen Karbonaten und Durchschütteln mit diesen zu neutralen Lösungen kommen. Als solche Karbonate dienen häufig Bariumkarbonat, Calciumkarbonat, aber ebensogut werden auch Bleikarbonat, Silberkarbonat u. s. w. in Anwendung gebracht. Löst die Säure Oxyde, so können auch Bleioxyd, feuchtes Silberoxyd u. s. w. verwendet werden.

Nicht allzu schwache Säuren wird man auch in manchen Fällen passend in Natriumacetatlösung lösen.

Kaliumkarbonat oder Natriumkarbonat eignen sich weniger für den Zweck, da es schwer ist, wenn man nicht mit titrierten Lösungen von ihnen arbeitet, genau den Sättigungspunkt zu treffen.

Lassen sich Säuren, weil sie flüssig und nicht unzersetzt destillierbar sind, oder infolge von verunreinigenden Beimengungen durch Krystallisation nicht reinigen, so gelingt dieses oft durch Umkrystallisieren ihrer Salze, und die nachherige Wiederabscheidung aus diesen.

Doch sei darauf aufmerksam gemacht, dafs wir bereits Seite 247 eine andere Methode der Reindarstellung von Säuren nämlich vermittelst des Dinitrochlorbenzols kennen gelernt haben.

Zur Reinigung in Form von Salzen werden die Säuren bisher von den meisten in Salze mit anorganischen Basen übergeführt. Eine Zusammenstellung solcher Salze und ihres Verhaltens finden wir von Seite 457 ab. Aber ein ernster Grund liegt bei der jetzt so bequemen Zugänglichkeit organischer Basen hierfür nicht mehr vor. Ja die Überlegung lehrt leicht, dafs bei Anwendung von zum Krystallisieren besonders neigenden organischen Basen, die Erfolge oft die mit anorganischen Basen erreichbaren übertreffen und denen des Benzoylierens u. s. w. entsprechen mögen. Das Gebiet ist noch sehr wenig angebaut, aber dafs auf ihm grofse Erfolge, die einer allgemeineren Anwendung fähig sein werden, zu erzielen sind, erscheint trotzdem nicht zweifelhaft. Geben wir hier einen recht schwierigen Fall einer Säurereinigung, der zugleich das Arbeiten mit organischen Basen für diesen Zweck nach den verschiedensten Richtungen hin klarlegt, wieder.

Von Brucinsalzen sagt E. Fischer,[1] dafs sie noch in verzweifelten Fällen zum Ziele zu führen vermögen. Erhitzt man α-Rhamnohexonsäure mit Pyridin und Wasser längere Zeit auf 150—155°, so lagert sie sich teilweise in β-Rhamnohexonsäure um. Nach Überführung des Gemisches ins Bariumsalz krystallisiert ein grofser Teil der α-Säure als Bariumsalz aus. Zu völliger Trennung beider mufs man das Gemisch ins Cadmiumsalz überführen, indem man es nach Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäure, mit Cadmiumhydroxyd kocht, sowie wir es später für Cadmiumsalze im allgemeinen angegeben finden. Alsdann krystallisiert aus der passend eingeengten Lösung das Cadmiumsalz der α-Säure aus, während das der β-Säure nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Deshalb wurde jetzt das Cadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt, und die erhaltene Lösung mit überschüssigem Brucin gekocht. Nach dem Eindampfen zum Sirup krystallisiert aus ihm, der das überschüssige Brucin enthält, das Brucinsalz der β-Säure aus. Die Krystalle werden mit Alkohol angerührt und auf Thon abgesogen, in heifsem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Hierdurch ist das überschüssige

[1] *B.* 27. 388 u. 3193.

Brucin entfernt, weil es in Lösung bleibt, und das Salz nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein. Um daraus die freie Säure zu gewinnen, versetzt man die Lösung mit überschüssigem heifsem Barytwasser, dabei fällt das Brucin als Öl, welches beim Erkalten krystallisiert. Man verdampft sodann die kalt filtrierte Lösung zur Trockne und entfernt die noch vorhandenen kleinen Mengen Brucin durch Auskochen mit absolutem Alkohol. Darauf löst man das Bariumsalz wieder in Wasser, fällt genau mit Schwefelsäure, kocht mit Tierkohle und verdampft zum Sirup, worauf das Lakton der β-Säure auskrystallisiert, das aus Aceton zur Entfernung anorganischer Beimengungen umkrystallisiert wird.

Man braucht aber nicht gerade Alkaloide als Basen anzuwenden und ist auch durchaus nicht auf Wasser als Lösungsmittel für die Salze angewiesen. Anilin krystallisiert ja z. B. in Form seiner Salze so ausgezeichnet, dafs es A. W. Hofmann in seiner grundlegenden Arbeit über dasselbe in den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts infolge dieser Eigenschaften eine Zeit lang Krystallin zu nennen beabsichtigte. Verwendet wurde es z. B. von Liebermann[1] in seiner Arbeit über die isomeren Zimtsäuren. Er fand, dafs das Anilinsalz der Allozimtsäure unlöslich in Benzol ist, während die ihr so aufserordentlich nahestehende isomere Hydrozimtsäure aus Benzollösung durch Anilin nicht gefällt wird. Wir sehen also, auch Anilinsalze sind schon zu sehr feinen Unterscheidungen herangezogen worden.

Das Verhalten organischer Säuren- und Salzlösungen gegenüber Farbstofflösungen.

Das Verhalten der Lösungen organischer Säuren und ihrer Salze gegen Lackmus u. s. w. kann nicht immer ausschlaggebend sein. Ja Ost[2] fand, dafs die sauren Salze der Pyromekonsäure von der Formel $C_5H_3O_2.OM + C_5H_3O_2.OH$ geradezu alkalisch reagieren, und Pinner und Wolffenstein[3] teilen mit, dafs ein von ihnen erhaltenes Oxynikotin trotz schwach saurer Reaktion die Eigenschaften einer Base besitzt.

Lackmus ist ja überhaupt ein nicht übermäfsig empfindlicher Farbstoff. Reagieren doch auch saure schwefligsaure Salze gegen ihn alkalisch, gegen Phenolphtalein aber sauer.

Man kennt nun eine ganze Anzahl Farbstoffe, die wohl von anorganischen aber nicht von organischen Säuren oder höchstens von einigen so starken wie der Essigsäure beeinflufst werden.

Dieses giebt ein bequemes Mittel ab, um zu erkennen, ob man zu der Lösung eines organisch sauren Salzes eine genügende Menge Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure gesetzt hat, um die gesamte organische Säure in Freiheit zu setzen. Ein viel verwendetes Reagens für den Zweck ist rotes Kongopapier, welches durch organische Säuren, abgesehen von den allerstärksten, in seiner Farbe nicht verändert, durch die geringste Menge einer Mineralsäure gebläut wird, also jeden Überschufs einer solchen beim Zusatz zu einer organischsauren Salzlösung anzeigt.

---

[1] *B.* 25. 951. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 19. 183. — [3] *B.* 24. 64.

Kongorot ist aber nicht etwa der allein geeignete, aufserdem auch nicht der zuverlässigste Farbstoff, und weil es in manchen Fällen von Interesse ist, ausführlicher hierüber unterrichtet zu sein, lassen wir die von GIGLI[1] ausgeführten Untersuchungen über diesen Gegenstand folgen:

An Farbstoffen benutzte er

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N=N-C_{10}H_5<^{NH_2}_{SO_3Na} \\ | \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_5<^{SO_3Na}_{NH_2} \end{array}$$

Kongorot

$$C_6H_4<^{(1)N=N-C_6H_4-NH-C_6H_5}_{(4)SO_3Na}$$

Tropäolin OO

$$C\begin{cases} C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_6H_4-N(CH_3)HCl \end{cases}$$

Methylviolett B

Er hat auf Lösungen von 1 g Kongorot in 1 Liter alkoholhaltigem Wasser, und entsprechende alkoholische Lösungen des Tropäolins und Methylvioletts die anorganischen Säuren Flufssäure, Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure u. s. w. und organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure wirken lassen. Die Versuche ergaben mit stark verdünnten Säuren folgendes. Kongorot und Tropäolin geben sowohl mit den anorganischen wie genannten organischen Säuren gleiche Farbenveränderung. Methylviolettlösung wird durch anorganische Säuren sowie durch Oxalsäure und Weinsäure blau. Doch wirken auf Methylviolett selbst konzentrierte Essigsäure und Milchsäure nicht ein. Nach ihm sind also Kongorot und Tropäolin zur Unterscheidung von anorganischen und organischen Säuren nicht besonders brauchbar, wohl aber Methylviolett und dieses selbst hinsichtlich der Essigsäure und Milchsäure. Den letzteren wird sich der gröfste Teil der organischen Säuren, da wohl kaum eine von ihnen stärker als diese beiden ist, ähnlich verhalten.

Gewinnung der Säuren aus Salzlösungen.

Die Gewinnung der Säuren aus Salzlösungen erfolgt zumeist durch Zugabe einer Mineralsäure zur Lösung. Sind die aus den Salzlösungen durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzten organischen Säuren im Wasser unlöslich, so wird man sie abfiltrieren. Bleiben sie gelöst, so wird man sie meist mit einem Extraktionsmittel ausschütteln können. Erweist sich dieses als unthunlich, so vermeidet man jeden Überschufs an Mineralsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene und extrahiert den Rückstand mit Alkohol u. s. w.

Sehr häufig wird man, wenn man es mit wasserlöslichen, alkohollöslichen, ätherlöslichen Säuren zu thun hat, auch so verfahren, dafs man ihr Bleisalz, welches meist auf Zugabe von basisch essigsaurem Blei unlöslich auszufallen pflegt (siehe Seite 91), nach dem Auswaschen bezw. Trocknen, in der geeigneten Flüfsigkeit aufschwemmt und durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

[1] *Ann. di Milano* 5. 27.

Bei Bleisalzen erkennt man das genügende Einleiten von Schwefelwasserstoff daran, dafs sich der Niederschlag rasch absetzt, und die überstehende Flüssigkeit klar ist.

Nach Art der Bleisalze kann man auch Silber und Platinsalze, überhaupt Metallsalze, deren Metall durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt wird, verwenden. Schwefelsilber und Schwefelplatin pflegen so fein auszufallen, dafs sie gern durchs Filter gehen. Fällen in der Wärme, und nochmaliges nachheriges längeres Erwärmen im Wasserbade nach genügendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, beseitigt den Übelstand. Siehe auch bei den betreffenden Metallen (Seite 460), wo wir noch weiteres darüber finden.

Sind die abgeschiedenen Säuren in Wasser lösliche Flüssigkeiten — bezw. Flüssigkeiten, welche Wasser lösen —, so schlägt man, wenn sie unzersetzt destillierbar sind, einen anderen Weg ein, um sie sogleich wasserfrei zu erhalten; man zerlegt nämlich ein geeignetes trockenes Salz der Säure mit trockenem Schwefelwasserstoffgas oder Chlorwasserstoffgas. Mit ersterem gewinnt man z. B. wasserfreie Ameisensäure aus trockenem Bleiformiat, und nach letzterem Verfahren stellte WALLACH[1] die Bichloressigsäure in der Art dar, dafs er deren trockenes Kaliumsalz in eine lange Verbrennungsröhre brachte, den Ofen schräg stellte, und das Rohr auf der einen Seite mit einem Salzsäureentwickelungsapparate, auf der anderen mit einer Kühlvorrichtung verband. Läfst man dann gasförmige Salzsäure über das bichloressigsaure Salz streichen, so wird das Gas anfangs lebhaft absorbiert. Sobald es aus dem Kühler zu entweichen beginnt, erwärmt man die Röhre nach und nach und destilliert so die Bichloressigsäure in einem langsamen Salzsäurestrom ab. Ausbeute fast quantitativ.

Man wird aber salzsaures Gas durchaus nicht nur auf die trockenen Salze wirken zu lassen brauchen, sondern man wird sie auch vorher in Alkohol, Äther, Benzol u. s. w. aufschwemmen, und die Säure durch Einleiten von trockenem salzsaurem Gas sogleich in benzolischer u. s. w. Lösung erhalten können.

Eine besondere Berücksichtigung müssen hier die Amidosäuren erfahren, weil sie sich nach Art von Basen in überschüssigen Mineralsäuren, indem sie mit ihnen zu Salzen zusammentreten, auflösen. Da sie durch Essigsäure aber nicht wieder gelöst werden, mit ihr also keine Salze bilden, wird man die Lösung ihrer Salze entweder direkt mit Essigsäure statt einer Mineralsäure ansäuern, oder zu ihr einen Überschufs von Natriumacetat und sodann etwa Salzsäure setzen, was ja auf das gleiche herauskommt.

Handelt es sich aber darum, sie aus ihren Verbindungen mit Säuren freizumachen, also etwa aus ihrem Chlorhydrat, in welchem sie doch die Stelle der Base vertreten, so digeriert man dieses z. B. nach BAMBERGER[2] in warmer wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, und befreit das Filtrat, nach dem Abfiltrieren des Chlorsilbers, vom gelösten Silber, das als Silbersalz der Amidosäure in Lösung gegangen war, durch Schwefelwasserstoff.

Man kann den Zweck aber ebensogut auch durch Kochen mit frischgefälltem, vollständig ausgewaschenem Bleioxydhydrat erreichen, denn bei

[1] *B.* 9. 1213. — [2] *B.* 26. 1218.

längerem Kochen mit ihm bilden sich völlig unlösliche basische Chlorbleiverbindungen. Das halogenfreie Filtrat wird hernach ebenfalls durch Schwefelwasserstoff entbleit. Dieses Verfahren rührt von Kolbe[1] her.

Auch kann man zur Gewinnung von Amidosäuren aus ihrer salzsauren Verbindung wohl so verfahren, daſs man sie wie Döbner und v. Miller[2] in Wasser löst, und jetzt die theoretische Menge an Natriumkarbonat oder Natriumacetatlösung zufügt, worauf sie, wenn sie schwer löslich sind, ausfallen oder auskrystallisieren. Sind sie dieses nicht, so werden sie nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade dem Rückstande mit Alkohol entzogen werden können.

Ausnahmen von diesem Verhalten der Amidosäuren sind, wenn auch selten, beobachtet. So muſs man nach Claisen und Thompson[3] aus dem Bariumsalz der Metaamidophenylglyoxylsäure, diese durch Zusatz von Salzsäure ausfällen, einen Überschuſs der letzteren möglichst vermeidend, da er die Säure unter Bildung eines salzsauren Salzes gleich wieder löst. Sie fügten daher die Salzsäure in kleinen Portionen zu, lieſsen nach jedem Zusatz erkalten, filtrierten von dem erst nach längerem Stehen erscheinenden krystallinischen Niederschlag ab und fuhren in der Weise fort, bis auch nach längerer Zeit nichts mehr auskrystallisierte. Die gewöhnliche Methode der Abscheidung von Amidosäuren, Zusatz von Essigsäure, ist hier nämlich nicht anwendbar, da die Salze der Metaamidophenylglyoxylsäure durch diese nicht zerlegt werden.

Weiter sei im Anschluſs hieran bemerkt, daſs Amidosäuren durchaus nicht jedesmal auf eine NH_2-Gruppe ein HCl binden, sondern man kennt z. B. von der Amidoessigsäure[4] das neutrale Salz $CH_2.NH_2.COOH.HCl$, das halbsaure Salz $(CH_2.NH_2.COOH)_2HCl$ und das zweidrittel saure Salz $(CH_2.NH_2.COOH)_3(HCl)_2$. Ähnliche Salze giebt diese Säure auch mit der Salpetersäure.

Abscheidung von Säuren aus Lösungen in Form unlöslicher Verbindungen.

Will man Säuren durch zugesetzte Lösungen als unlösliche Salze ausfällen, so giebt man am besten Lösungen von essigsaurem Barium, essigsaurem Magnesium u. s. w. zu, weil die entstehenden Niederschläge in verdünnter Essigsäure weit weniger löslich zu sein pflegen als in Salzsäure oder Salpetersäure, die man in solchem Falle z. B. durch Silbernitrat in die Lösung bringt. Läſst sich aber das Hineinbringen einer Mineralsäure in die Lösung nicht vermeiden, und soll trotzdem ihre Wirkung ausgeschlossen werden, so setzt man von vornherein Natriumacetat zur Flüssigkeit, so daſs die Lösung statt mineralsauer nun essigsauer wird. Natriumacetat kommt für diesen Zweck auch im Groſsbetriebe sehr viel zur Anwendung. Es steht ja aber im Laboratorium nichts im Wege, statt seiner das Natriumsalz einer weit schwächeren organischen Säure oder vielleicht borsaures Natrium zu nehmen. Will man freie Säuren in den Lösungen überhaupt vermeiden, so

---

[1] *Ann.* 130. 22. — [2] *B.* 17. 939. — [3] *T.* 12. 1946. — [4] *Ann.* 60. 18.

setzt man, wozu meist die Möglichkeit gegeben sein wird, statt der freien organischen Säuren deren Ammonium, Kalium oder Natriumsalze mit den zu verwendenden Reagentien um. Wohl am bequemsten ist es in den meisten Fällen, die organische Säure durch einen geringen Überschufs von Ammoniak zu neutralisieren, und diesen Überschufs vor dem Zusatz des Fällungsmittels durch Wegkochen zu entfernen.

Befindet sich in einer Lösung ein Gemisch von Säuren (oder von Basen), so wird man diese durch fraktionierte Zugabe der betreffenden Reagentien unter sich trennen können. Denn aus einem Gemisch z. B. von Natriumsalzen verschiedener Säuren wird ein zur Gesamtabscheidung ungenügender Zusatz von Mineralsäure zuerst die schwächste Säure frei machen oder ein Zusatz z. B. von essigsaurem Magnesium die kohlenstoffreichste Säure fällen u. s. w. Auf dem Wege sind bekanntlich zuerst die Säuren aus den Fetten rein erhalten worden. Sehr genaue Mitteilungen hierüber, deren Wiedergabe zu weit führen würde, zumal die fraktionierte Trennung von Säuren nur selten zur Anwendung gelangt, „vielleicht seltener als sie es verdient,“ hat unter Berücksichtigung aller älteren Angaben Thümmel[1] gemacht.

Benutzt man zur fraktionierten Ausfällung einer freien Säure aus einer Flüssigkeit basisch essigsaures Blei, und wünscht die allmähliche Anhäufung freier Essigsäure in der Flüssigkeit zu vermeiden, so digeriert man nach jedesmaligem Zusatz mit etwas Bleikarbonat.

Verhalten einzelner Säuren in besonderen Fällen.

Schwache anorganische Säuren wie die Kohlensäure geben mit den meisten organischen Basen, weil sie doch verhältnismäfsig schwache Alkalien sind, keine Salze. Es entspricht das etwa dem Verhalten der Kohlensäure zum Aluminiumoxydhydrat. Auch manche schwachen organischen Säuren verhalten sich gegenüber den Basen wie die Kohlensäure.

Altmann[2] suchte sich in solchem Falle so zu helfen, dafs er z. B. die Zuckersäure in ihr Kaliumsalz überführte und dieses, um die Zersetzungsprodukte des zuckersauren Anilins kennen zu lernen, alsdann mit der theoretischen Menge salzsauren Anilins mischte und destillierte.

Geradezu auffallend ist, dafs sich das Theobrominsalz der doch nicht gerade schwachen Salicylsäure nicht durch Vermischen der Lösungen von Säure und Base in Alkohol, Äther oder auch Wasser herstellen läfst. So ist denn das Salz so lange unbekannt geblieben, bis schliefslich gefunden wurde,[3] dafs es sich beim Kochen der Komponenten mit Wasser bildet, aus dem es hernach von der normalen Zusammensetzung $C_6H_4.OH.COO.C_7H_8N_4O_2$ auskrystallisiert. Man schlemmt dazu z. B. 10 kg Theobromin mit 800 bis 1000 Liter Wasser an, erhitzt zum Kochen, und giebt sodann Salicylsäure bis zur völligen Lösung zu, worauf es sich beim Erkalten ausscheidet.

Eine grofse Zukunft scheinen jene Beobachtungen zu haben, denen zufolge bestimmte Klassen von Säuren mit bestimmten Klassen von Basen unlösliche oder schwerlösliche Salze bilden. Genaueres darüber ist bisher

[1] *Ar.* 1890. 288. — [2] *Dissert.*, Neifse 1874. — [3] *D. R.-P.* 84987.

nur hinsichtlich des Verhaltens von gewissen Sulfosäuren und Disulfosäuren bekannt, die mit Diazokörpern schwerlösliche Salze bilden, worüber wir Näheres im Kapitel der Darstellung von Diazokörpern in fester nicht explosiver Form finden werden.

Hieran schliefst sich die bis jetzt ganz vereinzelt gebliebene Beobachtung, dafs eine anorganische Säure nämlich die Metaphosphorsäure mit bestimmten Klassen von Basen unlösliche, mit anderen lösliche Verbindungen bildet, sodafs man die Klassen auf diesem Wege trennen kann.

Das Verfahren rührt von Kossel und Schlömann[1] her, welche fanden, dafs die Metaphosphorsäure mit primären Aminbasen und Diaminen der aromatischen und aliphatischen Reihe in Wasser schwerlösliche oder unlösliche und auch in Alkohol unlösliche Verbindungen giebt. Hingegen bilden Imidbasen und Nitrilbasen in Wasser und in Alkohol lösliche Metaphosphate. Die Metaphosphorsäure stellt nach ihnen geradezu ein spezifisches Fällungsmittel für primäre Aminbasen dar, da sekundäre und tertiäre nicht gefällt werden.

Man kann die Reaktion in folgender Weise anstellen. Die zu prüfenden Basen werden in Äther gelöst, und die ätherische Lösung wird mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Metaphosphorsäure geschüttelt. In dieser Weise ergeben sich z. B. Niederschläge mit Methylamin, Allylamin, Anilin, Phenylhydrazin u. s. w. Dagegen geben keine Niederschläge Piperidin, Methylanilin, Diphenylamin, Chinolin u. s. w. Das α-Benzylphenylhydrazin $C_6H_5-C_7H_7N-NH_2$ giebt z. B. auch eine Fällung, das β-Benzylphenylhydrazin $C_6H_5.HN-NH.C_7H_7$ nicht.

Diejenigen Basen, welche zwei Imidgruppen enthalten, die durch kohlenstoffhaltige Gruppen getrennt sind, wie Piperazin, Guanin, Adenin, werden ebenfalls von Metaphosphorsäure, aber zum Teil ölig gefällt.

Die meisten dieser unlöslichen Metaphosphate werden jedoch, was nicht zu übersehen ist, durch überschüssige Metaphosphorsäure gelöst, deshalb ist ein Überschufs des Fällungsmittels zu vermeiden. Aus den Metaphosphaten werden die Basen wieder durch Alkalien in Freiheit gesetzt.

Da doch nicht anzunehmen ist, dafs nur die wenigen bisher aufgefundenen Säuren mit bestimmten Basen schwer- bezw. unlösliche Salze bilden, wird die Vermehrung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete dahin führen müssen, ganze Klassen von Basen aus ihren Lösungen in Form ihrer Salze leicht abscheiden bezw. in festem Zustande niederschlagen zu können, indem man sie in Form dieser Verbindungen etwa auszusalzen vermag u. s. w.

Überführung organischer Basen in Salze mit anorganischen und organischen Säuren und Reindarstellung von Basen auf diesem Wege.

Die meisten wasser-, alkohol-, äther- u. s. w. löslichen Basen kann man durch Säurezusatz in die entsprechenden neutralen bezw. sauren Salze überführen. Ihre Lösungen wird man meist nur mit der betreffenden Säure zu versetzen brauchen, um nach dem nötigen Eindampfen das Salz auskrystallisieren zu sehen.

---

[1] *D. R.-P.* 71328.

Hat man eine alkoholische Lösung einer Base, so wird man zu dieser auch Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. setzen, und dann mit Äther ihr salzsaures Salz u. s. w. ausfällen können.

Der Anwendung flüssiger Salzsäure wird die gasförmige manchmal vorzuziehen sein. Das Akonitinchlorhydrat $C_{30}H_{40}NO_7 . 2HCl$ ist z. B. nur durch Überleiten von trockenem salzsauren Gas über trockenes Akonitin zu erhalten, da es aus Lösungen nicht krystallisiert. Auch HOFMANN[1] erhielt aus Äthylanilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure keine Salze, leitete er aber salzsaures Gas in die ätherische Lösung der Base, so erstarrte die Flüssigkeit durch die sich ausscheidenden Krystalle von salzsaurem Äthylanilin.

Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 zu ätherischen Lösungen von Basen zu setzen wird sich ebenfalls oft empfehlen.[2] Die salpetersauren Salze vieler Amine pflegen nämlich sehr gut zu krystallisieren. Dazu pflegen sie oft in Wasser schwer löslich zu sein, sich also aus diesem gut umkrystallisieren zu lassen. Sollte ihre direkte Gewinnung Schwierigkeiten bereiten, so kann es daher lohnend sein, sie aus schlechtkrystallisierenden Chlorhydraten von Basen mittels Silbernitrats durch doppelte Umsetzung herzustellen.

Die Löslichkeit der Schwefelsäure in Äther ermöglicht auch die bequeme Darstellung von Sulfaten auf diesem Wege. So erhielt BERNTHSEN[3] das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins, indem er zu dessen ätherischer Lösung vorsichtig die berechnete Menge einer ätherischen Lösung von konzentrierter Schwefelsäure setzte. Das neutrale Salz fiel sofort aus, während überschüssige Säure zur Entstehung des schlecht krystallisierenden sauren Salzes Veranlassung giebt. Schwefelsäure und Salpetersäure sind sogar im allgemeinen in derartigen Fällen dem salzsauren Gas vorzuziehen, weil, während die Sulfate und Nitrate meist gut krystallisieren, die salzsauren Salze häufig zur Braunfärbung neigen.

Bei starken Basen mag das Einleiten von kohlensaurem Gas in die ätherische Lösung öfter angebracht sein, als im allgemeinen angenommen wird. So kann man auf diesem Wege das Karbonat des Tetrahydrochinolins[4] erhalten, hydrierte Basen pflegen ja sehr stark alkalisch zu reagieren, und RUPP[5] kam, als er in die getrocknete ätherische Lösung des rohen Amidokampfers einen Kohlensäurestrom einleitete, zu dessen Karbonat in weifsen krystallinischen Krusten. Dagegen ist, wie er fand, in diesem Falle das Einleiten von salzsaurem Gas nicht praktisch, da das Chlorhydrat sofort derartig gelatinös ausfällt, dafs hierdurch ein nicht unbeträchtlicher Teil der Base der Salzbildung entzogen wird. Statt des Äthers kann man sich natürlich auch in allen solchen Fällen des Benzols[6] oder Chloroforms u. s. w. als Lösungsmittels für die Basen bedienen.

Viel dargestellt werden auch Oxalate und Pikrate der Basen, weil sie meist schwer löslich sind, bezw. gut krystallisieren. Man neutralisiert z. B. die alkoholische Lösung einer Base mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung und fällt das Oxalat mit Äther aus. Weiter kann man öfters Basen, die man mit Äther oder ähnlichem ausgeschüttelt hat, so gewinnen, dafs man Pikrinsäure u. s. w. zugiebt, worauf sich die pikrinsaure Base abscheidet, während

[1] *B.* 7. 527. — [2] *B.* 28. 579. — [3] *B.* 16. 2235. — [4] *B.* 22. 354.
[5] *B.* 28. 777. — [6] *Ann.* 256. 290.

die Harze, da sie sich nicht mit der Säure verbinden, im Lösungsmittel gelöst bleiben. So gelang es MILLER und GERDEISEN[1] das basische Kondensationsprodukt, welches man aus m-Phenylendiamin und Önanthol erhält, das sogar ein nichtkrystallieserendes Platindoppelsalz giebt, in Form seines Pikrats rein zu erhalten. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung der öligen Base mit konzentrierter alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheidet sich nach längerem Stehen eine allerdings mit viel Öl durchtränkte Krystallmasse aus. Dieses abgeschiedene Pikrat kann durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisieren aus heifsem Eisessig schliefslich leicht in Form eines gelben Krystallmehls erhalten werden. Die aus diesem wieder in Freiheit gesetzte Base, das Dihexyldiamylphenanthrolin, konnte dann sogar ihrerseits aus Alkohol in schneeweifsen Krystallen gewonnen werden.

WERIGO[2] vermochte die ausserordentlich geringen Spuren von Pentamethylendiamin, welche in nicht gefaulten Pankreasinfusen vorkommen, so nachzuweisen, dafs er das Infus durch Leinwand kolierte, und dann zur Entfernung des Eiweifses aufkochte. (Erhitzte er die Flüssigkeit vor dem Kolieren durch Leinwand, so ging viel Leim in Lösung, der ebenfalls durch Pikrinsäure gefällt wird.) Die enteiweifste Lösung versetzte er sodann mit einem Überschufs pulveriger Pikrinsäure, filtrierte heifs, und liefs 24 Stunden stehen. Der sehr geringe Niederschlag wurde mit kaltem Wasser und heissem Alkohol gewaschen, und das dann noch vorhandene aus heifsem Wasser umkrystallisiert, worauf es sich als chemisch reines pikrinsaures Pentamethylendiamin erwies.

SELLMANN[3] hat, was schliefslich erwähnt sein möge, ein Verfahren angegeben, nach dem die Affinitätsgröfsen sehr vieler organischen Basen ermittelt werden können, und von FUCHS[4] ist ebenfalls eine solche Methode ausgearbeitet worden.

Gewinnung von Basen aus Salzlösungen.

Basen werden aus ihren Salzen zumeist durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien abgeschieden. Aufserordentlich brauchbar sind weiter Natriummethylat und Natriumäthylat. Wir können sie ja auch als Ätznatron Na—O—H auffassen, in welchem das gar so bewegliche Wasserstoffatom des Hydroxyls durch Methyl oder Äthyl ersetzt ist Na—O—CH_3 und Na—O—C_2H_5.

Weiter kommen Metalloxyde wie Silberoxyd und Bleioxyd in Betracht. Für empfindliche Basen sind aber alle diese Reagentien zu stark. Für diese ist neuerdings das Diäthylamin angewendet worden, womit einer neuen Art der Basenabscheidung, die die besten Erfolge verspricht, der Weg geebnet ist, da ja an Stelle des Diäthylamins viele andere Amine oder organische Basen Verwendung finden können, so dafs man diese Reaktion geradezu in ihrer Stärke abzutönen vermag.

Man erhält das freie Pseudoephedrin,[5] indem man die Lösung seines Chlorhydrats mit Kaliumkarbonat versetzt und die freie Base mit Äther ausschüttelt, worauf sie nach dessen Verdunsten auskrystallisiert. Zur Gewinnung des Delphinins mufs man nach DRAGENDORFF[6] die saure Lösung, in welcher

---

[1] *B.* 24. 1732. — [2] *P. Ar.* 51. 363. — [3] *Ann.* 263. 286 und *Ann.* 274. 121.
[4] *M. Ch.* 9. 1132. — [5] *B.* 22. 1823. — [6] *A. Pth.* 7. 57.

es schliefslich aus dem Pflanzenextrakt erhalten wird, so lange mit gepulvertem Kaliumbikarbonat (nicht neutralem Alkalikarbonat oder kaustischem Alkali wegen der Empfindlichkeit des Alkaloids) versetzen, bis gerade eine deutliche alkalische Reaktion erreicht ist. Ausschütteln mit Äther führt dann auch hier zur Base.

Ebenso giebt Wallach[1] an, dafs das freie Amidokresol aus seinem Chlorhydrat sogleich in Blättchen ausfällt, wenn man eine konzentrierte wässerige Lösung von 1 Mol. desselben mit einer Auflösuug von genau 1 Mol. Kaliumbikarbonat versetzt.

Manche festen Basen zeigen die Eigenschaft bei der Abscheidung aus der wässerigen Lösung ihrer Salze ölig auszufallen, und setzen dem Übergang in den starren Zustand einen hartnäckigen Widerstand entgegen. In solchem Falle mischt man daher besser, wenn die Base unzersetzt flüchtig ist, das Salz mit Natriumkarbonat und destilliert aus einer Retorte, worauf die unter diesen Verhältnissen wasserfrei übergehende Base alsbald in der Vorlage erstarrt. So hat man z. B. mit dem m- und p-Phenylendiamin zu verfahren.[2]

Auch Perkin[3] giebt schon an, dafs ganz reines p-Naphtylendiamin in Rücksicht auf seine leichte Oxydierbarkeit an der Luft, am besten durch Destillation eines seiner Salze mit Ätzkali im Wasserstoffstrom zu erhalten ist.

Lobry des Bruyn gelang die Darstellung des langgesuchten wasserfreien Hydroxylamins erst mittels des Natriummethylats. Er verfuhr dazu so, dafs er Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat versetzte, worauf das ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert wurde. Das Filtrat ward sodann unter vermindertem Druck destilliert, wobei nach dem Methylalkohol das in der gut gekühlten Vorlage zu Krystallen erstarrende Hydroxylamin überging. Auf dem gleichen Wege gelang ihm[4] dann im Jahre 1895 auch die Darstellung des freien Hydrazins, die sich ebenfalls nach der Gleichung

$$N_2H_4.HCl + NaO.CH_3 = N_2H_4 + NaCl + HO.CH_3$$

vollzog. Zum freien Hydrazin kam er übrigens auch so, dafs er Hydrazinhydrat N_2H_6O mit Bariumoxyd auf 100^0 erhitzte, und das wasserfrei gewordene Hydrazin unter vermindertem Druck abdestillierte, was wir der Vollständigkeit halber hier anführen.

v. Pechmann und Runge[5] haben die stark basischen Abkömmlinge des Tetrazols in Form ihrer Salze

```
   /N—NH
HC<    |
   \N═N
```

z. B. das Diphenyltetrazoliumchlorid dargestellt. Um von ihm aus zur Base zu kommen, schüttelten sie das Chlorid in wässeriger Lösung mit Silberoxyd, wodurch sie, unter Abscheidung von Chlorsilber zur Lösung der freien Base kamen, die sich, was ebenfalls erwähnt sei, gegen Metallsalze wie eine Lösung von fixen Alkalien verhält.

---

[1] *B.* 15. 2832. — [2] *B.* 7. 1531. — [3] *Ann.* 137. 362. — [4] *B.* 28. 3085.
[5] *B.* 27. 2925.

Nach BUCHKA[1] kommt man zu Cytisin, indem man dessen Tannat, in welcher Form es aus dem Pflanzenextrakt abgeschieden wird, durch Bleiglätte zerlegt.

Manche Basen lassen sich auch durch Natriumacetatlösung ausfällen. So setzte BISCHLER[2] zur heifsen wässerigen Lösung des salzsauren o-Nitrophenylhydrazins einen Überschufs von dieser Lösung, worauf sich die freie Base quantitativ in Krystallen abschied. Dieses Fällungsmittel ist natürlich nur bei Basen mit so schwach alkalischen Eigenschaften anwendbar, dafs sie sich wohl noch mit Salzsäure aber nicht mehr mit Essigsäure verbinden. Diese Eigenschaft werden viele nitrierten Basen zeigen.

Wir kommen nun zur Verwendung des Diäthylamins $NH(C_2H_5)_2$ an Stelle sonstiger Alkalien.

Kocht man Hummerschalen und Ähnliches mit starker Salzsäure, so bekommt man aus der Flüssigkeit leicht das Glukosamin in schönen Krystallen, welches das salzsaure Salz des Chitosamins ist, und Chitosamin ist ein Amidozucker, was alles schon recht lange bekannt ist. Die Darstellung des Chitosamins in freiem Zustande ist aber erst BREUER[3] 1898 gelungen. Man kann dieses nämlich aus seinem Chlorhydrat weder durch Silber- noch Quecksilberverbindungen, Ätz- oder kohlensaure Alkalien, Ammoniak u. s. w. abscheiden, immer erhält man Sirupe, die mit Salzsäure kein Glukosamin regenerieren, also wirken alle diese Reagentien zersetzend auf dasselbe. Auch gelingt es nicht durch Umsetzung mit einem Salz irgend einer organischen oder anorganischen Säure zu analysierbaren entsprechenden Chitosaminsalzen zu kommen. Dagegen gelangte nun BREUER zum Ziele, als er in wasserfreier Lösung arbeitete. Da er vermutete, dafs freies Chitosamin in Alkohol, Chloroform u. s. w. unlöslich sein würde, mufste, um es vom entstehenden Chlorhydrat des zu seiner Freimachung benutzten Alkalis trennen zu können, zur Umsetzung eine Base benutzt werden, deren salzsaures Salz in einem dieser Lösungsmittel löslich ist. Hierzu eignet sich nun vortrefflich das Diäthylamin, dessen Chlorhydrat von Alkohol und Chloroform sehr leicht aufgenommen wird, so dafs es durch Waschen mit diesen Lösungsmitteln unschwer von anderen Körpern getrennt werden kann. Er verfuhr deshalb so: Salzsaures Chitosamin wurde in wenig heifsem Wasser gelöst, und in viel kalten absoluten Alkohol gegossen, um es in feiner Verteilung zu haben. 5 g des wieder getrockneten Präparats wurden mit 60 ccm absolutem Alkohol übergossen, 2,5 g Diäthylamin zugefügt, und nun in verschlossener Flasche 24 Stunden geschüttelt. Hernach wurde der Niederschlag abgesogen, neuerdings suspendiert, wieder etwas Diäthylamin sowie einige ccm Chloroform zugegeben, und weitere 17 Stunden geschüttelt. Dann wurde der rein weifse Niederschlag mit Alkohol, Chloroform und zuletzt Äther-Alkohol gründlich gewaschen. Das so dargestellte freie Chitosamin ist fein krystallisiert und analysenrein. Ausbeute 90% der Theorie. Auf diesem Wege wird man also vielleicht andere empfindliche Basen, die man wegen ihrer Zersetzlichkeit bisher nur in Form von Salzen kennt, z. B. den Amidoacetaldehyd, ebenfalls darstellen können.

---

[1] *B.* 24. 253. — [2] *B.* 22. 2802.
[3] *B.* 31. 2194.

Einem ähnlichen Falle werden wir bei der Reduktion des Nitrobenzylanilins $C_6H_4<^{CH_2.NH.C_6H_5}_{NO_2}$ begegnen. Diese gelingt durchaus nicht in Gegenwart von Kali, Natron oder Ammoniak, wohl aber läfst sie sich quantitativ in Gegenwart von Anilin durchführen. Näheres darüber finden wir später im Kapitel „Reduktion" bei der Verwendung von Eisen und Salzsäure.

Abscheidung von Basen und Alkaloiden in unlöslicher Form.

Es giebt eine bedeutende Anzahl von Reagentien, welche mit Basen und Alkaloiden Niederschläge geben. Von diesen kommt aber nur ein Teil für die Zwecke der Gewinnung von Basen und Alkaloiden aus ihren Lösungen zur Verwendung. Bei weitem am meisten dienen dazu die Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, denen sich wohl allmählich die Silicowolframsäure anschliefsen wird. Weit weniger als diese drei Säuren kommen die Ferrocyanwasserstoffsäure und Rhodanwasserstoffsäure in Betracht. Hieran reihen sich dann Fällungen durch Salze und als Perjodide.

Phosphormolybdänsäure. Phosphorwolframsäure. Silicowolframsäure.

Die drei Säuren fällen so ziemlich alle organischen stickstoffhaltigen Basen und Alkaloide.[1]

Die Phosphormolybdänsäure wird so dargestellt, dafs man molybdänsaures Ammon mit Natriumphosphat fällt, den wohl ausgewaschenen Niederschlag in warmer Sodalösung auflöst, die Lösung zur Trockne dampft und zur vollständigen Verjagung des Ammoniaks glüht. Ist hierbei die Molybdänsäure teilweise reduziert worden, so wird der geglühte Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und das Glühen wiederholt. Nun wird die erhaltene trockene Salzmasse mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion zugefügt und dann so viel Wasser zugegeben, dafs aus 1 Teil der trockenen Salzmasse 10 Teile Lösung entstehen. Setzt man zu dieser goldgelben Flüssigkeit Ammoniakbasen, irgend ein Alkaloid oder ein Salz derselben, so entsteht fast sofort ein Niederschlag. Alkalische und kohlensaure Erden zersetzen diesen bei längerer Einwirkung unter Bildung eines phosphormolybdänsauren Erdsalzes und Wiederabscheidung der freien Base. Am besten bedient man sich des Bariumkarbonats.

Ganz wie die Phosphormolybdänsäure ist die Phosphorwolframsäure verwendbar. Ihre Verwendbarkeit für den vorliegenden Zweck ist von Sonnenschein aufgefunden worden. Man übersehe nicht, dafs beide Säuren auch mit Kaliumsalzen, aber nicht mit Natriumsalzen Niederschläge geben.

Pellacani[2] verfuhr z. B. zur Gewinnung des Nigellins folgender Art: Gepulverte Samen von Schwarzkümmel wurden mit 50prozentigem Alkohol extrahiert, und die erhaltene Flüssigkeit ward mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt. Vom Niederschlage — Bleisalze von Pflanzensäuren — wurde abfiltriert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und hierauf in gelinder

[1] *Ann.* 104. 45 und *C.* 1899. 1. 1225. — [2] *A. Pth.* 16. 442.

Wärme eingedampft. Ausschütteln mit Äther nahm sodann Spuren von ätherischen Ölen und eine fluoreszierende Substanz fort. Nach völliger Entfernung des Extraktionsmittels wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure versetzt. Den hierdurch bewirkten reichlichen Niederschlag bringt man aufs Filter, wäscht ihn aus und zerlegt ihn wieder unter Wasserzusatz durch Barythydrat. Das Wasser nimmt dann das freie Alkaloid auf. Nach Entfernung des überschüssigen Bariums durch Kohlensäure wird diese Lösung bei gelinder Wärme eingedampft, und Zusatz von Bromwasserstoffsäure zum sirupförmigen Rückstand veranlafst im Laufe von 48 Stunden das Auskrystallisieren des rohen Nigellinbromids.

Schulze und Steiger[1] verfuhren zur Gewinnung von Arginin aus Lupinenkeimlingen, die ca. 2 Wochen im Dunkeln vegetiert hatten, folgender Art: Die getrockneten und fein gepulverten Kotyledonen wurden mit Wasser ausgekocht. Der so erhaltene durch ein Seihtuch vom Ungelösten getrennte Extrakt wurde mit Gerbsäure und dann (ohne zu filtrieren) mit Bleizucker oder Bleiessig ausgefällt. Dem Filtrat von diesem Niederschlage fügt man zur Entfernung des überschüssigen Bleis Schwefelsäure und dann (nach nochmaliger Filtration) eine Lösung von Phosphorwolframsäure zu. Der jetzt entstehende starke sehr voluminöse Niederschlag setzt sich allmählich zu Boden. Er wird abfiltriert, kurze Zeit mit säurehaltigem Wasser — in reinem Wasser ist er nicht unlöslich — gewaschen und zur möglichst vollständigen Entfernung der Mutterlauge auf Fliefspapier gebracht. Hierauf verreibt man ihn in einer Reibschale innig mit Kalkmilch unter Zugabe von etwas Barythydrat. Das Filtrat wird sodann durch Einleiten von Kohlensäure vom gelösten Kalk und Baryt befreit, mit Salpetersäure neutralisiert und bis fast zur Sirupskonsistenz eingedampft. Im Laufe der Zeit scheidet sich dann das salpetersaure Arginin aus dieser Flüssigkeit so reichlich aus, dafs sie zum Krystallbrei wird.

Hofmeister[2] zerlegte einen Phosphorwolframsäureniederschlag durch kohlensaures Blei und befreite das erhaltene Filtrat mittels Schwefelwasserstoffs vom gelösten Metall.

Nach Bertrand[3] ist aber zum Nachweis von Alkaloiden und somit auch zu ihrer Darstellung, die Silicowolframsäure die vorzüglichste. Sie giebt wohldefinierte Salze, die absolut beständig sind und deren Analyse sich leicht genau ausführen läfst. In genügend konzentrierten kalten Alkaloidlösungen giebt eine 5prozentige Lösung der Säure von der Zusammensetzung $12WoO_3.SiO_2.2H_2O$ flockige, manchmal pulverige, und sogar krystallinische Niederschläge, welche fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser sind. Die allgemeine Formel dieser Silicowolframate pflegt $12WoO_3.SiO_2.2H_2O + 4Alkal. + nH_2O$ zu sein. Beim Erhitzen der Alkaloidsilicowolframate in der Bildungsflüssigkeit verlieren die Salze sofort Wasser, und die neuen Hydrate, welche auch direkt beim Fällen in der Wärme entstehen, sind feinpulverige, bei einigen Alkaloiden besser sichtbare Niederschläge als die in der Kälte entstehenden. Giebt man z. B. zu 5 ccm einer Lösung von Veratrin 1—2 Tropfen Natriumsilicowolframatlösung und ebensoviel 10prozentige Salzsäure, so entsteht bei einer Verdünnung von 1 zu 10000 kein Niederschlag mehr in der Kälte, beim Erhitzen und nachherigem Wiederabkühlen

---

[1] *Z.* 11. 44. — [2] *Z.* 2. 311. — [3] *C.* 1899. 1. 997 u. 1225.

erhält man aber noch einen wahrnehmbaren Niederschlag bei einer Verdünnung von 1:130000.

Das Koffeinsilicowolframat hat z. B. die Zusammensetzung $12WoO_3.SiO_2.2H_2O.3C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O$. Zur Isolierung des Koffeins aus diesem Salz wird das letztere mit Wasser und wenig Ammoniak behandelt, und die klare Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, beim Strychninsilicowolframat fällt bei dieser Zersetzung mit Ammoniak fast die gesamte Base direkt aus. Glukoside, Bitterstoffe und viele andere neben den Alkaloiden in den Pflanzen vorkommende Stoffe werden nicht gefällt, ebensowenig Eiweifsstoffe.

Ferrocyanwasserstoffsäure. Ferricyanwasserstoffsäure.

Fischer[1] hat gefunden, dafs viele, wenn auch durchaus nicht alle Basen sich auch in Form ihrer sauren ferrocyanwasserstoffsauren Salze als schwer lösliche Verbindungen abscheiden lassen. So werden Dimethyl- und Diäthylanilin aus sehr verdünnten sauren Lösungen durch Ferrocyankalium gefällt, Anilin nur aus konzentrierten. Durch Alkalien werden die in Wasser suspendierten Salze augenblicklich wieder zersetzt und die Basen abgeschieden.

Gabriel und Eschenbach[2] stellten das ferrocyanwasserstoffsaure Methylphtalazin dar. Es schiefst aus der salzsauren Lösung des Methylphtalazins auf Zugabe von Ferrocyankaliumlösung in orangeroten Blättchen an. Nach dem Trocknen hinterliefs es beim Glühen 15,9% Fe_2O_3, es ist das die sich nach der Formel $(C_8H_9N_2)_2H_4.FeCy_6$ berechnende Menge.

Auch Harries[3] stellte das ferrocyanwasserstoffsaure Salz des Phenyldimethylhydrazins durch Fällen der Base mittels einer Auflösung von Ferrocyanwasserstoffsäure in absolutem Alkohol dar. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol, die Krystalle sind aber leicht zersetzlich. Es läfst sich nach ihm zweckmäfsig zum Reinigen des Phenyldimethylhydrazins vom unangegriffenen Ausgangsmaterial benutzen.

Auch diese Methode kann also sehr brauchbar sein, um Basen von den sie begleitenden Harzen in bequemer Weise zu trennen, oder um die letzten Reste im Wasser ziemlich löslicher Basen zu gewinnen.[4]

Ja sie kann geradezu zur quantitativen Abscheidung und Trennung von Alkaloiden dienen. So läfst sich Strychnin neben Brucin als saures Ferrocyanstrychnin bestimmen. Beckurts hat eine sehr grofse Anzahl dieser Verbindungen untersucht.

Nach Wurster und Roser[5] sind die von ihnen in den Kreis der Untersuchung gezogenen ferricyanwasserstoffsauren Salze leichter als die ferrocyanwasserstoffsauren löslich, erstere sind bald saure, bald neutrale, letztere stets saure Salze. Krystallwassergehaltsbestimmungen sind mit Vorsicht auszuführen, da die Substanzen schon bei 100° mehr oder weniger Zersetzung erleiden.

Rhodanwasserstoffsäure.

Sehr in Betracht zu ziehen ist schon in Rücksicht auf die Bequemlichkeit des Arbeitens die erst neuerdings gefundene Unlöslichkeit der Rho-

[1] *Ann.* 190. 184. — [2] *B.* 30. 3028. — [3] *B.* 27. 699. — [4] *B.* 16. 714.
[5] *M. Ch.* 9. 511.

danate vieler Basen und Alkaloide. Die Beobachtung, was letztere anbetrifft, rührt von Henriques[1] her, (siehe seine Verwendung von Rhodanzinklösung bei der Alkaloiddarstellung). Edinger[2] hat sie verallgemeinert, indem er feststellte, dafs Rhodankalium auch Fällungsmittel für Basen aller Art ist. So kommt man zum Chinolinrhodanat so, dafs man 12,7 kg Chinolin in 1,45 kg Salzsäure vom spez. Gew. 1,161 auflöst und eine Lösung von 10 kg Rhodankalium zusetzt. Sofort scheidet sich das Rhodanat des Chinolins in farblosen Krystallen ab, das, abfiltriert, und mit wenig Wasser gewaschen, rein ist.

Verbindungen von Basen und Alkaloiden mit Salzen.

Viele organische Basen und Alkaloide[3] verbinden sich mit den Salzen schwerer Metalle zu in Wasser meist so gut wie unlöslichen Körpern. Hier handelt es sich also um Verbindungen der Basen mit einem Salz, nicht um eigentliche Doppelsalze. Schon Hofmann[4] fand, dafs Kyanol (heute Anilin) in einer Auflösung von Kupfersulfat eine grüne krystallinische Fällung $(C_6H_5NH_2)_2CuSO_4$ giebt. Auch andere Kupfersalze liefern Doppelverbindungen mit organischen Basen, so erhielt Förster[5] Kupferacetatpyridin $Cu(C_2H_3O_2)_2 . 4\,C_5H_5N$, als er feingepulvertes Kupferacetat mit überschüssigem Pyridin verrührte. Schiff[6] stellte eine Verbindung des Äthylidenanilins mit Quecksilberchlorid dar. Von Chinolin mag erwähnt sein, dafs es mit einer alkoholischen Lösung von Kobaltchlorür sich zu $CoCl_2 . 2\,C_9H_7N$ vereinigt.[7]

Reitzenstein[8] versetzte eine wässerige Kobaltchlorürlösung mit Pyridin, worauf Selbsterwärmung und Blauviolettfärbung erfolgte. Nach kurzer Zeit schieden sich tiefrote Krystalle von Tetrapyridinkobaltchlorür $CoCl_2 . 4Py$ aus. Weiter erhitzte er 14,7 g feingepulvertes wasserhaltiges Nickelchlorür längere Zeit auf 145^0, versetzte mit Pyridin im Überschufs und kochte. Die blaugrüne Masse wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, im Exsikkator getrocknet, und aus Pyridin umkrystallisiert. Die Krystalle erwiesen sich als Tetrapyridinnickelchlorür $NiCl_2 . 4Py$.

Lachowicz[9] hat gefunden, dafs Silbernitrat unter allen Salzen die gröfste Verbindungsfähigkeit mit Basen besitzt. Er bezeichnet dieses Verhalten als die saure Restenergie anorganischer Salze.

Die Schwerlöslichkeit solcher Doppelverbindungen in Wasser giebt manchmal die beste Methode zur Gewinnung der betreffenden Base ab. So gewann Kossel[10] das Hypoxanthin aus einer Lösung, die durch 40stündiges Kochen von Hefenuklein erhalten war, in der Art, dafs er diese mit Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzte, worauf Hypoxanthinsilbernitrat ausfiel.

In Wasser pflegen also solche Verbindungen unlöslich zu sein und eignen sich deshalb zur Abscheidung der Basen. Sie können aber meist aus Alkohol, dem wohl ein wenig Säure zugesetzt wird, umkrystallisiert werden. Das Hypoxanthinsilbernitrat krystallisiert man z. B. am besten direkt aus heifser verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,1) um u. s. w.

Weiter wollen wir schliefslich nicht vergessen, dafs sich die Alkaloide auch zum grofsen Teil als Jodcadmium- Jodwismutverbindungen u. s. w., so-

---

[1] *D. R.-P.* 77437. — [2] *D. R.-P.* 86251. — [3] *M. Ch.* 9. 511.
[4] *Ann.* 47. 56. — [5] *B.* 25. 3421. — [6] *Ann. Suppl.* 3. 348. — [7] *B.* 23. 434.
[8] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 11. 254. — [9] *M. Ch.* 10. 884. — [10] *Z.* 5. 155.

wie als Perjodide und Polysulfide (siehe im Abschnitt „Jodieren" Seite 404) ausfällen lassen.

Verhalten und Analyse der Salze.
Löslichkeit und Abscheidung der Salze aus ihren Lösungen.

Man gewinnt die meisten Salze aus ihren Lösungen, indem man diese bis zur beginnenden Krystallisation eindampft und erkalten läſst, denn im allgemeinen sind ja Salze in heiſsen Lösungsmitteln leichter löslich als in kalten.

Sehr selten vertragen Salzlösungen das Kochen nicht. Dahin gehören z. B. die aus der Brenztraubensäure[1] $CH_3—CO—COOH$ erhaltbaren, die nur, wenn man die Komponenten kalt gelöst zusammengiebt, und das Wasser allmählich verdunsten läſst, krystallisieren, nach dem Kochen aber amorphe Massen liefern. Der Grund wird hier wohl der sein, daſs die Brenztraubensäure infolge ihrer Ketongruppe beim Kochen mit Basen durch innere Kondensation in ein Gemisch von anderen Körpern übergeht.

Fälle, in denen Salze in kaltem Wasser leichter als in heiſsem löslich sind, sind jetzt ziemlich zahlreich bekannt. Z. B. lösen, wie Jacobsen[2] gefunden hat, 100 Teile Wasser vom xylidinsauren Zink bei 0^0 fast 36 Teile, bei 100^0 nur 0,735 Teile, bei 130^0 nur noch fast genau 0,5 Teile. Ebenso ist oxymethylterephtalsaures Zink[3] in der Hitze leichter als in der Kälte löslich. Auch das glutarsaure Zink,[4] von dem sich in der Kälte nur ein Teil in 102 Teilen Wasser löst, scheidet sich trotzdem beim Erhitzen in krystallinischer Form aus. Isopropylbenzolsulfosaures Strontium,[5] welches mit 2 Mol. Wasser auskrystallisiert, löst sich bereits in einem Teil Wasser, erhitzt man die Lösung aber auf 100^0, so erstarrt sie durch Ausscheidung von wasserfreiem Salz, wird beim Erkalten jedoch wieder flüssig. Kocht man eine Lösung von buttersaurem Calcium[6] auf, so werden $23\,^0/_0$ der bei 0^0 gelösten Salzmenge gefällt.

(Etwas Ähnliches kommt auch bei wasserlöslichen Flüssigkeiten vor. So lösen nach Kekulé und Zincke[7] 100 Teile Wasser bei 13^0 12 Teile Paraldehyd; bei 30^0 trübt sich die Lösung und bei 100^0 scheidet sich etwa die Hälfte desselben wieder aus.

Im Wasser gelöste Salze wird man häufig durch Zugabe von Alkohol oder Aceton ausfällen können. Dabei verfährt man oft auch so, daſs man die wässerige Lösung in den Alkohol oder das Aceton gieſst.

Viele Chlorhydrate sind in starker Salzsäure kaum löslich. Sie fallen daher aus ihren wässerigen Lösungen aus, wenn man salzsaures Gas in sie einleitet. Ebenso sind häufig Kalium- und Natriumsalze in starker Kali- oder Natronlauge unlöslich, so daſs sie sich auf Zugabe dieser ausscheiden. Über das Aussalzen, an welches diese beiden Methoden erinnern, haben wir schon Ausführliches im allgemeinen Teil Seite 133 gehört.

---

[1] *Ann.* 122. 183. — [2] *B.* 24. 1732. — [3] *B.* 16. 191.
[4] *Ann.* 182. 341. — [5] *Ann.* 146. 88.
[6] *J. B.* 1887. 1647. — [7] *Ann.* 162. 145.

Der Fall, dafs Salze leichter in Alkohol als in Wasser löslich, ist recht selten. So beobachtete STRECKER,[1] dafs cholsaures Barium in Alkohol leichter als in Wasser löslich ist.

HEMILIAN[2] fand, dafs das Bariumsalz der Methyltriphenylmetankarbonsäure in Wasser fast unlöslich ist, sich aber ziemlich leicht in kochendem 70prozentigen Alkohol löst und daraus krystallisiert erhalten werden kann.

Alkohollösliche Salze können häufig durch Äther resp. Petroläther gefällt werden. Namentlich organische Salze der Schwermetalle pflegen kaum in letzteren löslich zu sein. Doch fand GUSSEROW[3] bereits in den dreifsiger Jahren des vorigen Jahrhunderts, dafs ölsaures Blei sich leicht in Äther löst, und dasselbe gilt vom leinölsauren Calcium.[4] Diese Ätherlöslichkeit scheint vielen Salzen der Ölsäurereihe zuzukommen. So ist nach KRAFFT und BEDDIES[5] das bromstearylensaure Barium nebst einigen Homologen ebenfalls in ihm löslich. Solche Salze eignen sich dann meist ausgezeichnet zu Trennungen.

Auch Kupfersalze sind öfters in den verschiedenartigsten Solventien löslich.

Bestimmung der Löslichkeit von Salzen.

Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen ist nach LIMPRICHT[6] in vielen Fällen sehr geeignet über die Identität oder Verschiedenheit namentlich isomerer Verbindungen sich ein Urteil zu bilden. Bei Salzen z. B., bei denen Schmelzpunkts- oder Siedepunktsbestimmungen nicht anwendbar sind, bei welchen sehr oft die Krystallform nicht so ausgebildet ist, dafs sie mit Leichtigkeit sicher erkannt werden kann, und bei denen auch der Krystallwassergehalt ein wechselnder sein kann, bietet die Bestimmung der Löslichkeit nach ihm ein nicht genug zu schätzendes Kriterium.

Nach V. MEYER[7] werden auf ihre Löslichkeit zu prüfende Substanzen in 50—60 ccm fassenden Reagenzgläsern in heifsem Wasser gelöst. Nach erfolgter Lösung werden die Reagenzröhren in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt, und wird ihr Inhalt mit scharfkantigen Glasstäben so lange heftig umgerührt, bis er die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Man läfst dann das Ganze zwei Stunden stehen, notiert die Temperatur des ebenfalls umgerührten Wassers im Becherglase, rührt den Inhalt der Reagenzröhren nochmals mit den Glasstäben sehr heftig um, filtriert sofort die für die Bestimmung erforderliche Menge durch ein trockenes Faltenfilter in einen mit dem Deckel gewogenen Tiegel und wägt die Flüssigkeit und dann den Abdampfrückstand, resp. bestimmt auf beliebige Art die Menge der in der gewogenen Lösung enthaltenen Substanz.

Will man die Löslichkeit für heifs gesättigte Lösungen bestimmen, so filtriert man die kochend heifs gesättigte Flüssigkeit durch ein in einen erwärmten Trichter gebrachtes aschefreies Faltenfilter in ein mit einem gut passenden Stopfen versehenes vorher im leeren Zustande genau gewogenes Kochfläschchen. Nach 3—4 Stunden lüftet man den Verschlufs, um etwaige Luftverdünnung auszugleichen, und wägt nun Flasche samt Inhalt. Hierauf

---

[1] *Ann.* 67. 4. — [2] *B.* 16. 2364. — [3] *Ann.* 35. 197.
[4] *J. pr. Ch.* 1. 71. 170. — [5] *B.* 25. 484. — [6] *B.* 8. 350. — [7] *B.* 8. 999.

wird die Lösung erst auf dem Wasserbade und dann im Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz eingetrocknet. Die abermalige Wägung ergiebt die Menge des in der kochenden Flüssigkeit gelöst gewesenen wasserfreien Salzes.

Zur Bestimmung des Gehalts an gelöster Substanz bei einer beliebigen Temperatur übergieſst man das Salz mit einer bei der gewünschten Temperatur unzureichenden Menge des Lösungsmittels. Hierauf stellt man das Ganze in ein auf den gewünschten Grad gehaltenes Bad und schüttelt während mehrerer Stunden öfters um. Das weitere Verfahren entspricht dem für gesättigte Lösungen. Die Methode, die keinen besonderen Apparat erfordert, ist nicht sehr genau. Pawlewski[1] hat nun neuerdings einen Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen beschrieben, der weit weniger kompliziert, als alle sonst für diesen Zweck angegebenen ist. Seine Konstruktion ist folgende:

In das Probierröhrchen *A*, in welchem sich der zu untersuchende Körper und das Lösungsmittel befinden, reicht durch einen Kautschukstopfen das Röhrchen *C*, dessen Mündung mit drei- oder vierfach zusammengelegter Gaze oder dünner Leinwand, die man mit einem Bindfaden befestigt, umwickelt ist. Das Probierröhrchen *A* steht vermittelst des Röhrchens *C* mit dem Wägegläschen *B*, das zur Aufnahme der bei einer gewissen Temperatur gesättigten Lösung bestimmt und beim Beginn des Versuches leer ist (vgl. Figur), in Verbindung.

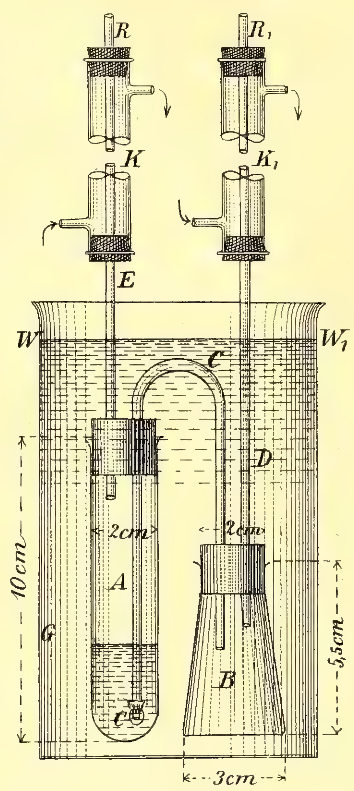


Fig. 111. Löslichkeitsbestimmung von Salzen bei verschiedenen Temperaturen.

Das Probierröhrchen *A*, sowie das Gläschen *B* sind verbunden mit den Röhren *ER* und DR_1, deren Enden mit Kautschukschläuchen versehen sind. Vermittelst dieser Schläuche kann durch den Apparat in einer oder der anderen Richtung Luft durchgesaugt werden. An den Röhrchen *ER* und DR_1 sind bei Anwendung flüchtiger Lösungsmittel kleine Kühler *K* und K_1 angesetzt. Durch Ansaugen der Luft bei *R* wird ein Mischen der Lösung und ihre Sättigung bewirkt. Durch Einblasen von Luft durch *R* wird die gesättigte Lösung, die durch die Gaze oder Leinwand filtriert wird, in das Gläschen *B* hinübergedrückt. Nach der Ausführung eines Versuches wird das Becherglas *G*, in dem die Temperatur bestimmt worden ist, beiseite gestellt, *B* abgekühlt, äuſserlich getrocknet und gewogen. Nach dem Abwägen wird die Lösung eingedampft.

---

[1] *B.* 32. 1040.

Bestimmung des Krystallwassergehalts von Salzen.

Krystallwasserbestimmungen erfolgen meistens durch Erwärmen des betreffenden Salzes bis zum Austreiben dieses Wassers im Trockenschrank oder im luftverdünnten Raume. Auch beim Trocknen im luftverdünnten Raume kann man höhere Temperatur anwenden. Leitet man einen leichten Luftstrom durch den erwärmten Apparat, welchen wir im Kapitel „Elementaranalyse“ zum Trocknen von für diese bestimmten Substanzen abgebildet sehen, so geht gerade auf diesem Wege das Trocknen bis zum konstanten Gewicht recht rasch vor sich.

Jacobsen[1] bestimmt den Krystallwassergehalt von Säuren durch Titration mit Normalnatronlauge; in entsprechender Weise könnte man auch mit Basen verfahren.

Öfters läfst sich auch der Wassergehalt der Salze aus der Elementaranalyse berechnen, was namentlich dann in Frage kommt, wenn Salze, bevor die Gewichtskonstanz des Rückstandes erzielt ist, sich zersetzen.

Ganz wie das Krystallwasser wird auch die Menge des Krystallalkohols, -chloroforms u. s. w. bestimmt.

Der Krystallwasserverlust ist bei manchen Körpern mit Änderung der Farbe verbunden. So werden z. B. die stahlblauen Nadeln des Paraazotoluolnaphtylaminsulfats[2] während des Erwärmens auf 105° unter Verlust von 3 Mol. Wasser grün. Die metallisch-violette Oberflächenfarbe der Krystalle des m-Dibrom-p-oxybenzylidenanilins[3] ist durch einen Gehalt an Krystallalkohol bedingt. Dagegen scheidet sich derselbe Körper aus alkoholfreien Lösungen in roten Krystallen aus.

Salze und Doppelsalze mit anorganischen Basen und die quantitative Bestimmung der Base in ihnen.

Verfasser hält sich grössere Mengen von feuchtem Bleioxydhydrat, Zinkoxydhydrat, Kupferoxydhydrat vorrätig, die er in hohen Gefäfsen niederschlagen, und durch oft wiederholtes Abheben des erneuerten Wassers im Laufe von Wochen in diesen ausgewaschen hat. Schliefslich wird der Niederschlag in eine entsprechend grofse Flasche gegossen und in ihr bis zum Gebrauche aufbewahrt. Solche Fällungen sind in den Säuren, die entsprechende wasserlösliche Salze bilden, sehr leicht löslich, weit leichter meist als die käuflichen Karbonate und Oxyde.

Wir haben im vorangehenden des Zusammenhanges halber die Verbindungen zwischen freien Basen und Salzen auf Seite 452 besprochen, wo wir sie als Mittel zum Abscheiden der Basen kennen lernten. Im folgenden treffen wir nun die wahren Doppelsalze.

Doppelsalze der edlen Metalle wie solche mit Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid sind sehr lange bekannt. Das erste Chlorzinkdoppelsalz hat Pettenkofer[4] dargestellt, und seitdem sind die Chloride wohl ziemlich aller Metalle zur Doppelsalzgewinnung verwendet worden. Man erhält sie

---

[1] *B.* 15. 1854. — [2] *B.* 12. 229. — [3] *B.* 28. 3235. — [4] *Ann.* 52. 97.

im allgemeinen so, dafs man zu den Lösungen der salzsauren Salze der Basen die Chloride der Metalle setzt. Wenn nötig und wenn möglich, reinigt man sie durch Umkrystallisieren. (Siehe weiterhin bei den einzelnen Metallen.)

Übrigens kommen zwischen denselben Substanzen Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung vor, die dann von der Menge des einen der angewandten Materialien abhängt.

Aluminiumsalze.

Das Aluminiumsalz der Naphtalsäure[1] $(C_{12}H_6O_4)_3Al_2 + H_2O$ wird durch Zugabe einer Alaunlösung zur Kaliumsalzlösung der Säure erhalten. Flockig ausfallend geht es beim Kochen in Nadeln über. Diese verlieren ihr Krystallwasser bei 150°.

Zur Darstellung des Aluminiumsalzes einer β-Naphtoldisulfosäure,[2] löst man 15 kg 69prozentiges Natriumsalz dieser Säure in etwa 60 Liter siedend heifsem Wasser und versetzt hierauf unter beständigem Rühren mit einer konzentrierten heifsen Lösung von 7 kg krystallisiertem Chlorbarium. Dadurch fällt das Bariumsalz der Säure zunächst gallertartig aus, es geht aber nach weiterem Rühren in gut auswaschbare Agregate über. Sodann läfst man unter Eiskühlung erkalten und saugt die Krystalle ab. Das gut ausgewaschene Bariumsalz wird hierauf mit der berechneten Menge Aluminiumsulfat umgesetzt. Das Bariumsalz wird zu dem Zweck in 40 Liter siedend heifsem Wasser suspendiert und die nötige Menge Aluminiumsulfat in konzentrierter heifser Lösung zugegeben. Das Filtrat vom schwefelsauren Barium wird konzentriert. Hierbei scheidet sich das naphtoldisulfosaure Aluminium (Alumnol) in weifsen Krusten ab, die getrocknet und gemahlen werden. Es ist im Wasser leicht löslich.

Das neutrale Aluminiumacetat ist bekanntlich nur in Lösung darstellbar, und wird im Laboratorium durch Auflösen von Aluminiumoxydhydrat in Essigsäure, in den Fabriken durch Zusammengeben der Lösungen von Aluminiumsulfat und Bleiacetat und nachherige Filtration bereitet. Die Lösung verträgt das Kochen nicht, indem unter Verlust von Essigsäure sich unlösliche basische Salze ausscheiden, wovon ja in der Färberei der allerausgedehnteste Gebrauch gemacht wird.

Doch ist es Athenstaedt[3] 1896 gelungen auch leichtlösliche, haltbare Doppelverbindungen der essigsauren Thonerde mit essigsauren Alkalien zu erhalten, die in starker Verdünnung selbst Siedehitze vertragen. Werden nämlich Lösungen, welche etwa 25 % Aluminiumsubacetat $Al_2(CH_3.COO)_4(OH)_2$ enthalten, mit gleichwertigen Mengen Natriumacetat bezw. Kaliumacetat oder Ammoniumacetat versetzt, so bilden sich Doppelsalze, welche sich aus der wässerigen Lösung in mikroskopisch kleinen Nadeln gewinnen lassen und durch Austrocknen in mäfsiger Wärme und Zerreiben in Pulverform erhalten werden können. Diese Salze lösen sich auch in Alkohol klar auf. Auf 1 Mol. Subacetat kommt in ihnen 1 Mol. Alkaliacetat, so dafs die Formel z. B. des Natriumdoppelsalzes $Al_2Na(OH)_2(CH_3.COO)_5$ ist.

---

[1] *Ann.* 172. 272. — [2] *D. R.-P.* 74209. — [3] *D. R.-P.* 94851.

Das oxalsaure Aluminium-Kaliumsalz-Doppelsalz $3K_2C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ erhält man[1] in grofsen Krystallen durch Mischen der Komponenten in berechneter Menge und Krystallisierenlassen. Dampft man die Lösung des Salzes mit Kochsalz etwas ein, so bekommt man Krystalle des Tripelsalzes von der Formel $K_2C_2O_4 + 2Na_2C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 8H_2O$.

In Aluminiumsalzen wird man das Aluminium durch Glühen, wobei Al_2O_3 zurückbleibt, bestimmen.

Ammoniumsalze.

Neutrale Ammoniumsalze wird man erhalten, wenn man die betreffende Säure in überschüssigem Ammoniak löst, und die Lösung im Exsikkator neben Kalihydrat oder auch wohl an freier Luft verdunsten läfst.

Sehr schwache organische Säuren lösen sich manchmal wohl noch in Ammoniak, verlieren dieses aber beim offenen Verdunsten der Lösung wieder, so dafs schliefslich die unveränderte Säure zurückbleibt. In solchen Fällen kommt man öfters zu den meist gut krystallisierenden Ammoniumsalzen, wenn man in den Exsikkator auf einige angefeuchtete Ätzkalistücke Salmiak wirft, so dafs die Verdunstung des Wassers in einer mit Ammoniak gesättigten Atmosphäre vor sich geht.

Weiter stellt man Ammoniumsalze sehr passend durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in ätherische oder benzolische Lösungen der Säuren dar, wobei sie meist quantitativ auszufallen pflegen.

Manchmal krystallisieren neutrale Ammoniumsalze nicht, wohl aber saure. So liegen z. B. die Verhältnisse bei der Äpfelsäure, deren neutrales Salz[2] nicht krystallisiert, während aus verdünnter Salpetersäure das saure Salz $C_2H_3O<^{COONH_4}_{COOH}$ in grofsen Krystallen anschiefst. Und ebenso liegen sie bei der Maleinsäure.

Freund und Horst[3] erhielten das saure Ammoniumsalz der Norhemipinsäure $C_8H_5O_6NH_4 + H_2O$, indem sie zur wässerigen Lösung des neutralen Salzes die berechnete Menge freier Säure hinzufügten und eindampften.

Die Isovaleriansäure liefert ein übersaures Ammoniumsalz[4] von der Formel $NH_4.C_5H_9O_2 + 2C_5H_{10}O_2$.

Das Ammoniumsalz des Pentachlorphenols[5] ist in Wasser fast unlöslich, krystallisiert aus siedendem Ammoniak in Nadeln und ebenso aus Alkohol.

Nach Pellizari[6] absorbiert trockene o-Oxybenzoesäure (Salicylsäure) nur 1 Mol. Ammoniak, während m- und p-Oxybenzoesäure 2 Mol. absorbieren.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Salze wird man sie mit Natronlauge destillieren, und im Destillat das Ammoniak titrimetrisch bestimmen. Wir finden hierüber Ausführliches im Schlufskapitel bei Besprechung des Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsverfahrens.

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 4. 135. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 3. 38. 457.
[3] *B.* 27. 337. — [4] *B. Par.* 27. 104. — [5] *Ann.* 48. 313. — [6] *G.* 14. 365.

Antimonsalze.

Antimonsalze bezw. Antimonylverbindungen, in denen also SbO an die Stelle eines Wasserstoffatoms tritt, sind nicht viele dargestellt, wenn auch gerade eines von ihnen, das weinsaure Antimonylkalium, der Brechweinstein

$$\begin{array}{l} CH.OH-COOK \\ | \\ CH.OH-COO.SbO \end{array}$$

, besonders bekannt ist. Causse[1] beschreibt eine saure Verbindung zwischen Brenzkatechin und Antimonyl von der Formel $C_6H_4<{}^{O}_{O}>Sb.OH$. Nach Rösing[2] scheidet sich das Antimonylsalz der Pyrogallussäure $C_6H_5O_3.SbO$ als wohlcharakterisierte Verbindung aus, wenn man zu einer siedenden Lösung von Brechweinstein konzentrierte Pyrogallussäurelösung setzt.

Zur Bestimmung des Antimons benetzt man das Salz im Porzellantiegel zuerst mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. und giefst dann etwa das 10 bis 20 fache seiner Menge an rauchender Salpetersäure zu. Hierauf verdampft man im Wasserbade zur Trockne und glüht die zurückbleibende Masse von antimonsaurem Antimonoxyd Sb_2O_4 anhaltend, am besten schliefslich mittels des Gebläses.

Bleisalze.

Essigsaures Blei erhält man am besten durch Lösen von Bleioxyd in Essigsäure, von der man einen Überschufs anwendet, weil sonst die Lösung hernach nicht krystallisiert. Aufser in Wasser ist es leicht in 80 prozentigem Alkohol löslich[3] dagegen unlöslich in absolutem Alkohol. Kocht man die Lösung mit Bleioxyd, so löst sich ein Teil von diesem, und man erhält das basisch essigsaure Blei, den sogenannten Bleiessig, mit Hilfe dessen eine Unmasse von Säuren sich als basische Bleisalze ausfällen lassen. Wir haben schon an einer anderen Stelle des Buches (Seite 91) darauf hingewiesen, dafs man nach Fischer[4] besser thut, an Stelle dieses gewöhnlich verwendeten basischen Bleiacetats, welches manche auf diesem Wege wohl fällbare Säuren nicht ausfällt, das viel wirksamere reine zweifach basische Salz zu verwenden, und dort dessen Herstellung angegeben.

Zander[5] reinigte die Disulfanilsäure durch ihr saures Bleisalz, das er so darstellte. Er hatte Sulfanilsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure während 7 Stunden auf 180° in Disulfanilsäure übergeführt. Die dicke Masse wurde in viel Wasser gegossen und mit Kalk neutralisiert. Nach hinlänglicher Konzentration wurde aus dem Calciumsalz der Kalk durch Schwefelsäure und Alkohol als Gips ausgefällt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde dann die eine Hälfte der rückständigen Säurelösung mit Bleikarbonat neutralisiert, worauf zum Filtrat die andere Hälfte zugegeben wurde. Es schied sich bei weiterem Eindampfen sehr reines saures disulfanilsaures Blei ab, das zur völligen Reinigung nochmals umkrystallisiert wurde, worauf

---

[1] *Cr.* 114. 1073. — [2] *J. pr. Ch.* 75. 185. — [3] *B.* 13. 1646.
[4] *B.* 27. 3195. — [5] *Ann.* 198. 2.

Zerlegung des im Wasser aufgeschwemmten Salzes durch Schwefelwasserstoff die reine Säure lieferte.

Lewkowitsch[1] hat mitgeteilt, dafs bei der Darstellung der Glycerinsäure aus ihrem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff stets eine gewisse Menge Blei in Lösung bleibt. Man sei daher gezwungen, wenn man sie ganz rein haben wolle, sie aus ihrem Calciumsalz mittels Oxalsäure abzuscheiden.

Verfasser hatte Gelegenheit sich zu überzeugen, dafs die Zerlegung des glycerinsauren Bleis auf diesem Wege aber nur dann unvollkommen ist, wenn die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung zu konzentriert war. Das ist ein Verhalten, welches, wie nebenbei bemerkt sein möge, viele organische Metallsalzlösungen zeigen. So fand Verfasser, dafs das Kupfer aus glycerinsaurem Kupfer in zu konzentrierter Lösung noch schlechter niedergeschlagen wird als das Blei aus dem Bleisalz.

Es ist das übrigens eine Thatsache ganz allgemeiner Natur, da sie auch für anorganische Salze gilt. Denn auch aus einer zu konzentrierten Chlormagnesiumlösung, welche Chlorblei[2] enthält, gelingt die völlige Ausfällung des Bleis durch Schwefelwasserstoff nicht. Sie gelingt auch hier erst nach reichlicher Verdünnung.

In Bleisalzen bestimmt man das Blei durch Abrauchen mit Schwefelsäure als $PbSO_4$.

Bariumsalze.

Die Eigenschaften der Bariumsalze von chemisch einander sehr nahestehenden Verbindungen variieren öfters derart, dafs sie besonders gut zu deren Trennung dienen können.

Die meisten wasserlöslichen Bariumsalze gewinnt man so, dafs man die betreffenden Säuren in überschüssigem Barytwasser löst, und hernach dessen Überschuss durch Kohlensäure fortnimmt.

Man ist hierbei nicht nur auf wässerige Lösungen angewiesen. Denn erstens wird Barytwasser durch Alkohol nicht gefällt, und zweitens löst sich wasserfreier Ätzbaryt sowohl in Methylalkohol wie in Äthylalkohol. Da viele Bariumsalze alkohollöslich sind, ist diese Kenntnis häufig von Wert.

Weiter kann man auch vom Bariumkarbonat ausgehen, indem man die Säurelösung mit diesem schüttelt. Die völlige Neutralisation mancher Säuren gelingt aber auf diesem Wege nicht. Wenigstens soll Apfelsäure auf diesem Wege nicht völlig neutralisierbar sein, sondern man soll dieses erst durch schliefslichen Zusatz von Barytwasser erreichen können. Wenn man jedoch in der Kälte gefälltes gut ausgewaschenes Bariumkarbonat benutzt, wird wohl auch diese Säure durch längeres Schütteln auf diesem Wege sich ganz abstumpfen lassen.

Berthelot[3] empfiehlt folgende Art der Überführung von Kalium- in lösliche Bariumsalze. Man fällt die Kaliumsalzlösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure, giebt zum Filtrat einen Überschufs von Bariumkarbonat und filtriert nochmals. Oder man fügt zur Kaliumsalzlösung die theoretische Menge

---

[1] *B.* 24. *R.* 653. — [2] *Ar.* 1890. 495. — [3] *Cr.* 109. 227.

Normalschwefelsäure und setzt das etwa 10fache Quantum an absolutem Alkohol zu, worauf das Kaliumsulfat ausfällt. Die Lösung der freien Säure wird nunmehr direkt oder nach vorherigem Abdestillieren des Alkohols mit Bariumkarbonat behandelt.

Die unlöslichen Bariumsalze erhält man durch doppelte Umsetzung.

Die Bariumsalze pflegen meist reguläre Zusammensetzung zu zeigen, und nur sehr selten stöfst man auf saure Salze.

Sind in Säuren neben Karboxylgruppen auch Sulfogruppen vorhanden, so wird man auch aus diesen, wenn man sie mit Ätzbaryt oder Karbonat kocht, neutrale Salze erhalten. Fällt man aber ein saures Natriumsalz wie das der Oxynaphtoesulfosäure[1] $C_{10}H_5(OH)(COOH)(SO_3Na)$ mit Chlorbarium, so entsteht ein Niederschlag, der aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden kann, und der sich ebenfalls als saures Bariumsalz $[C_{10}H_5(OH)(COOH)(SO_3—)]_2Ba$ erweist. Behandelt man aber die Sulfosäure selbst mit Bariumkarbonat, so bekommt man das neutrale Bariumsalz $C_{10}H_5(OH)<{COO \atop SO_3}>Ba$.

Auch kompliziert zusammengesetzte organisch saure Bariumsalze kommen vor, so bei der Glukuronsäure.[2] Dieses merkwürdige Salz zeichnet sich auch dadurch aus, dafs es von gelber Farbe ist.

Liebig hatte die Inosinsäure aus Fleisch dargestellt, und für eine phosphorfreie Substanz gehalten. Haiser[3] hat sie später aus dem Liebigschen Fleischextrakt gewonnen, und sie aus diesem in Form ihres Bariumsalzes abgeschieden, welches die Formel $C_{10}H_{11}N_4PBaO_8 + 7^1/_2H_2O$ hat. Von diesen $7^1/_2$ Mol. Wasser entweichen $6^1/_2$ bei 100° unter gewöhnlichem Druck, das letzte Molekül aber erst bei 100° im Vakuum.

Wir kommen nun zur Besprechung einiger Fälle, in welchen die eingangs hervorgehobene wichtige Eigenschaft der Bariumsalze, dafs sie, wenn sie auch von chemisch einander sehr nahestehenden Verbindungen z. B. homologen Körpern u. s. w. stammen, dennoch so scharf voneinander abweichende Eigenschaften zeigen, dafs sie öfters selbst zur quantitativen Trennung dieser Verbindungen dienen können.

Flatau und Labbé[4] haben eine Trennung des Citronellals $C_{10}H_{18}O$ vom Citral $C_{10}H_{16}O$, welche Aldehyde nebeneinander in ätherischen Ölen vorkommen und z. B. die Hauptbestandteile des Citronenöls bilden, aufgefunden, die darauf beruht, dafs das Citronellalnatriumbisulfit mit Bariumchloridlösung einen Niederschlag giebt, während das Citralnatriumbisulfit dieses nicht thut. Sie verfahren bei ihrem Trennungsverfahren so:

Sie schütteln 500 g Citronellöl mit dem gleichen Volumen konzentrierter Natriumbisulfitlösung und $^1/_3$ Volum Äther 2 bis 3 Stunden lang. Zu dem alsdann erhaltenen Brei setzt man Wasser. Dabei gehen Citral- und Citronellalbisulfit in Lösung, und die anderen Bestandteile des Citronellaöls scheiden sich als obere Schicht ab. Nach dem Entfernen dieser setzt man zur wässerigen Lösung eine konzentrierte Bariumchloridlösung. Der weifse Niederschlag des Citronellalbariumbisulfits wird abfiltriert, einige Male mit Wasser

---

[1] *B.* 22. 788. — [2] *Z.* 3. 442. und *A. Pth.* 28. 355. — [3] *M. Ch.* 16. 190.
[4] *D. R.-P.* 101540.

gewaschen und noch feucht in alkoholisches Kali gebracht, wodurch das Citronellalbariumbisulfit schon in der Kälte wieder in Citronellal und anorganisches Bariumsalz zerlegt wird. Ohne das Citronellal vom Bariumsalz zu trennen, fällt man noch durch Einleiten von Kohlensäure den Rest des Alkali als Alkalikarbonat und trennt die alkoholische Lösung vom Niederschlage. Man destilliert sodann den Alkohol in der Luftleere ab und reinigt das zurückgebliebene Citronellal durch Waschen mit Wasser. Die Ausbeute beträgt 25 %. Das im Filtrate vom Citronellalbariumsulfit sich findende Citralbisulfit zersetzt man durch wässerige Kalilauge und extrahiert das Citral durch Äther. Letzteren destilliert man in der Luftleere ab, und reinigt das Citral gleichfalls durch Waschen mit Wasser. Ausbeute an Citral 5 %.

Lemongrasöl liefert auf diesem Wege 55 % Citronellal und 4 % Citral. Das Verfahren mag bei Gemischen von synthetischen Aldehyden ebenfalls verwendbar sein.

Die Reindarstellung des Guajakols $C_6H_4<^{OH}_{OCH_3}$ aus dem Buchenholzteerkreosol, welches ein Gemisch einer grossen Anzahl von Substanzen ist, beruhte bisher darauf, daſs man Hlasiwetz[1] folgend durch Zugabe von Kalilauge die Rohphenole in Kaliumsalze verwandelte, und dann das erhaltene Gemisch mit Äther und Alkohol extrahierte, worauf schwerlösliches Guajakolkalium zurückblieb. Jetzt führt sie Heyden[2] so aus, daſs er die Bariumsalze der Phenole zur Trennung heranzieht. Z. B. werden 40 kg Kreosol aus Buchenholzteer mit 64 kg rohem, in 150 Liter heiſsem Wasser gelöstem Barythydrat gemischt. Man filtriert nach dem Erkalten den Krystallbrei ab, presst den Rückstand, wäscht ihn nochmals mit Wasser und scheidet darauf durch Zusatz von Salzsäure das nunmehr schon recht reine Guajakol ab, welches aber je nach dem Ausgangsprodukte immer noch mehr oder weniger Kreosol enthält. Aus der angesäuerten Masse wird dieses Gemisch von Guajakol und Kreosol durch Wasserdampf übergetrieben. Dasselbe giebt nunmehr schon mit starker wässeriger Kalilauge ein sofort erstarrendes Kaliumsalz von reinem Guajakolkalium.

Zur Bestimmung des Bariumgehalts der Salze raucht man sie mit Schwefelsäure ab. Da sich beim schlieſslichen Glühen mit der organischen Substanz etwas Schwefelbarium zu bilden pflegt, was man am Schwefelwasserstoffgeruch nach Zugabe von etwas Salzsäure erkennt, feuchtet man, um dem dadurch bedingten Gewichtsverlust vorzubeugen nach dem Erkalten nochmals mit verdünnter Schwefelsäure an und glüht schlieſslich weiter.

Will man aber die Zerstörung der organischen Säure, die dieses Verfahren mit sich bringt, vermeiden, so verfährt man nach Schotten[3] so, daſs man ca. 1 g des Salzes mit Wasser und 1,5 bis 2 g Soda im Becherglase auf dem Wasserbade mehrere Stunden unter zeitweiligem Umrühren erhitzt, bis das Bariumkarbonat am Boden liegt und die darüberstehende Flüssigkeit ganz klar ist. Nach dem völligen Auswaschen des Bariumkarbonats auf aschefreiem Filter stellt man sodann das Becherglas mit Spuren des darin gebliebenen Niederschlages wieder unter das Filter, gieſst wiederholt warme ganz verdünnte Salzsäure durch das Filter, und wäscht völlig aus. Diese salzsaure Lösung

[1] *Ann.* 106. 339. — [2] *D. R.-P.* 66003. — [3] *Z.* 10. 178.

wird nunmehr siedend mit siedender[1] Schwefelsäure gefällt u. s. w., und das dadurch in gut filtrierender Form erhaltene Bariumsulfat auf dem schon benutzten Filter gesammelt. Die besonderen Vorzüge der Methode bestehen also in der Möglichkeit gröſsere Substanzmengen zur Analyse verwenden zu können, ohne die wertvolle organische Substanz zu verlieren.

Calciumsalz.

Die wasserlöslichen Calciumsalze werden meist durch Lösen der Säuren in Kalkwasser (Kalkmilch) und Entfernen des Überschusses an diesem durch Kohlensäure gewonnen. Da die Kohlensäure hierbei einen Teil des Kalkes als Calciumbikarbonat in Lösung hält, muſs man die mit ihr behandelte Flüssigkeit vor der Filtration zur Überführung des Bikarbonats in das unlösliche Calciummonokarbonat stark kochen. Ist das nicht angebracht, so wird man sich etwa wie Schulze und Steiger[2] zu helfen suchen und die Flüssigkeit 24 Stunden in offener Schale an der Luft stehen lassen, um auf diesem Wege zu erreichen, daſs das Bikarbonat sich unter Abscheidung von Monokarbonat möglichst zersetzt.

Weiter erhält man Calciumsalze durch Schütteln der Lösungen von Säuren mit Calciumkarbonat.

Auch saure Calciumsalze sind bekannt, so das von Liebig[3] beschriebene saure äpfelsaure Calcium.

Ebenso zeigen Calciumsalze Krystallwassergehalte aller Art, so krystallisiert das malonsaure Calcium mit $1^3/_4$ Mol., indem seine Formel der Zusammensetzung $CaC_3H_2O_4 + 1^3/_4H_2O$ entspricht.

Unlösliche Calciumsalze erhält man durch doppelte Umsetzung.

Die Calciumsalze der primären Alkohole erhält man nach Destrem[4] durch Erhitzen dieser im wasserfreien Zustande mit CaO (oder BaO) auf 120 bis 130°. Gegen Wasser sind sie ganz unbeständig.

Die Calciumverbindungen der Phenole gewinnt man nach Niederhäusern[5] so, daſs man das jeweilen benutzte Phenol in geringem Überschuſs, und zwar in Äther gelöst, auf fein gepulverten gelöschten Kalk einwirken läſst. Die Mischung bleibt 24 Stunden unter öfterem Schütteln stehen, dann wird der Äther abdestilliert und hierauf die so erhaltene breiige Substanz in Schalen unter Umrühren zur völligen Trockne gedampft. Die erhaltene körnige Substanz löst sich hernach in Wasser nahezu wieder völlig auf. Über den Wert solcher Calciumsalze zur Trennung isomerer Verbindungen hören wir näheres in dem dieser Frage gewidmeten Kapitel.

Zu den Calciumverbindungen der Zucker kommt man etwa, wie es für die des Rohrzuckers schon Soubeiran[6] empfohlen hat, indem man eine Lösung von 1 Mol. des Zuckers und 1 Mol. Ätzkalk mit Alkohol ausfällt.

In Calciumsalzen bestimmt man das Calcium durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Calciumsulfat $CaSO_4$.

---

[1] Lunge. Sodaindustrie Braunschweig 1879. 1. 93.
[2] *Z.* 11. 47. — [3] *Ann.* 28. 259. — [4] *Ann. Ch. Ph.* 5. 27. 7. — [5] *B.* 15. 1120.
[6] *Ann.* 43. 229.

Will man die Säure nicht darangeben, so wird man mutatis muntandis verfahren, wie es SCHOTTEN für Bariumsalze (siehe bei diesen) empfohlen hat, oder sich an das Verfahren E. FISCHERS[1] halten, der wasserlösliche Säuren aus Calciumsalzen so frei zu machen empfiehlt, dafs man das gepulverte Salz in eine verdünnte Lösung von Oxalsäure, von der ungefähr die berechnete Menge angewandt wird, einträgt, wodurch das Calcium quantitativ gefällt werden mufs. Den kleinen Überschufs an Oxalsäure fällt man schliefslich wieder mit Calciumkarbonat aus, und kommt so zur Lösung der freien organischen Säure.

Cadmiumsalze.

Cadmiumsalze selbst und Cadmiumdoppelsalze pflegen gut zu krystallisieren.

E. FISCHER hat sie häufig zur Reinigung von Säuren in der Zuckergruppe angewandt. So kam er[2] vom rohen ribonsauren Calcium zum Cadmiumsalz derart, dafs der Kalk genau mit Oxalsäure ausgefällt, und sodann das Filtrat mit überschüssigem Cadmiumhydroxyd etwa $^1/_2$ Stunde bis zur nur noch schwach sauren Reaktion gekocht wurde. Wird die mit Tierkohle behandelte Flüssigkeit zum Sirup verdampft, so scheidet sich sodann nach längerem Stehen das Cadmiumsalz der Ribonsäure in feinen Nadeln ab.

FISCHER und FAY[3] fanden, dafs für die Idonsäure aufser dem Brucinsalz die krystallisierte Verbindung ihres Cadmiumsalzes mit Bromcadmium charakteristisch ist, weshalb sie sie auch zur Feststellung der Formel benutzten. Um dieses Doppelsalz zu erhalten, wird die Idonsäure mit der gleichen Menge Cadmiumhydroxyd und der zwanzigfachen Menge Wasser $^1/_4$ Stunde gekocht, heifs mit Kohlensäure behandelt und das Filtrat nach Zugabe der berechneten Menge Bromcadmium zum Sirup verdampft, worauf sich beim Stehen das Doppelsalz in kleinen Krystallen von der Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$ ausscheidet. Das neutrale Cadmiumsalz der Säure ist amorph, ebenso das Calcium — Barium — und Bleisalz. In gleicher Weise reinigten FISCHER und BROMBERG[4] die Xylonsäure als Cadmiumxylonobromid $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdBr_2 + 2H_2O$. Der Entdecker dieserartiger Doppelverbindungen ist BERTRAND.

Das Cadmium bestimmt man am besten als Oxyd. Denn Cadmiumbestimmungen, welche durch Fällen der Salzlösung mit kohlensaurem Alkali und Glühen des Niederschlages ausgeführt werden, geben sehr unsichere Zahlen. Die zu niedrig gefundenen Cadmiumgehalte rühren von dem unvermeidlichen Sichverflüchtigen von Spuren Metall des am Filter hängen bleibenden Anteils her. Besser und übereinstimmender werden daher nach BARTH und HLASIWETZ[5] die Resultate bei Ausführung der Analyse durch Übergiefsen der Salze mit rauchender Salpetersäure, Abdunsten im Wasserbade und Wiederholen der Operation bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz. Der eingetrocknete Rückstand wird schliefslich vorsichtig erhitzt, und das hinterbleibende Oxyd andauernd stark geglüht.

---

[1] *B.* 24. 1842. — [2] *B.* 24. 4217. — [3] *B.* 28. 1677. — [4] *B.* 29. 581.
[5] *Ann.* 122. 104.

Chromsalze.

Chromooxalat $Cr(C_2O_4)$ erhält man beim Ausfällen einer Chromacetatlösung mittels Oxalsäure im Kohlensäurestrom. Chromioxalat $Cr_2(C_2O_4)_3$ bildet sich beim Auflösen von Chromhydroxyd in wässeriger Oxalsäurelösung.

Man bestimmt das Chrom als Chromoxyd.

Eisensalze.

Organische Eisensalze sind weder in Form von Oxyd- noch Oxydulverbindungen beliebt. Meist sind sie wohl auch nach Art des kaum krystallisiert zu erhaltenden essigsauren Eisens nicht krystallisierbar. Doch kann diese Ansicht hinsichtlich der Oxydverbindungen nicht mehr aufrecht erhalten werden. Geben doch Diketone (also nicht Säuren) ganz regulär zusammengesetzte Salze von der Oxydform, und sind auch gut krystallisierende Eisenchloriddoppelverbindungen erhaltbar. Wir stellen im folgenden die Diketonsalze hinter die Doppelsalze, weil wir an sie die quantitative Bestimmung des Eisens anschliefsen wollen.

Wie Bamberger und Williamson[1] fanden, kann man Eisendoppelsalze vieler Basen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin, Piperidin, Tetrahydrochinolin erhalten, wenn man zu ihren Lösungen in rauchender Salzsäure Eisenchloridlösung fügt. Verfährt man z. B. so mit dem Dekahydrochinolin, so entsteht eine gelbe Fällung eines Eisendoppelsalzes, das aus Alkohol in goldgelben, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert.

Kehrmann und Levy[2] verrieben 10 g Nitrophenyl-o-phenylendiaminsulfat mit 75 ccm Eisessig und 10 ccm 10prozentiger wässeriger Schwefelsäure, brachten das Gemisch in einen Kolben, fügten unter gutem Schütteln 5,5 fein gepulvertes β-Naphtochinon hinzu, und liefsen unter Schütteln in Eiswasser stehen, bis sich alles gelöst hatte. Diese Lösung wurde dann in dünnem Strahle in ein Gemisch von 500 ccm Wasser, 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und 50 g Eis gegeben, worauf nach gutem Umschütteln sogleich in eine konzentrierte Lösung von 100 g Eisenchlorid filtriert wurde. Das Eisendoppelsalz fällt als sandiges rotes Pulver aus, das sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren läfst. Es erweist sich als ein Doppelsalz von Eisenchlorid mit salzsaurem 2-Nitrophenylisonaphtophenazonium $C_{22}H_{14}N_3O_2FeCl_4$.

Claisen[3] beobachtete beim Studium der Diketone, dafs während Eisenchlorid in der alkoholischen Lösung dieser Körper nur eine rote Färbung hervorruft, wässeriges Eisenacetat, d. h. eine Mischung von Eisenchlorid und Kaliumacetat die neutralen Eisensalze von der dem Ferriacetylaceton $(C_5H_7O_2)_3Fe$ entsprechenden normalen Zusammensetzung ausfällt. In dieser Weise wurde auch das Eisensalz des Oxymethylenkampfers $\left((C_{10}H_4O)=CHO\right)_3Fe$ erhalten. Zur Darstellung dieses Ferrisalzes wurde ein Teil Oxymethylenkampfer in Methylalkohol gelöst, und dazu die möglichst konzentrierte wässerige Lösung von 1 Teil sublimiertem Eisenchlorid und 3 Teilen Kaliumacetat, die gemeinschaftlich gelöst waren, allmählich zugesetzt. Ist genügend Methyl-

---

[1] *B.* 27. 1466. — [2] *B.* 31. 3098. — [3] *Ann.* 281. 341.

alkohol zugegen, so fällt das Ferrisalz gleich oder nach kurzem Stehen aus der tiefdunkel gefärbten Lösung als krystallinischer schwarzvioletter Niederschlag aus, der sich aus Methylalkohol umkrystallisieren läfst. Das Eisensalz scheint etwas flüchtig zu sein, da beim Erhitzen namentlich im Vakuum ein rötliches Sublimat auftritt, der gröfste Teil wird allerdings zersetzt. Ein ähnliches Eisensalz[1] erhielt er, als er zur alkoholischen Lösung des Mesityloxydoxalsäureäthylesters erst alkoholische Eisenchloridlösung und dann wässeriges Natriumacetat im Molekularverhältnis 3:1:3 zufügte, in bordeauxroten Krystallen.

Die Bestimmung des Eisens aus dem Rückstande bei der Verbrennung giebt bei solchen Salzen meist zu niedrige Resultate eben wegen ihrer Flüchtigkeit. Am besten bestimmt man das Eisen separat, indem man einige Male erst mit verdünnter, dann mit konzentrierter Salpetersäure eindampft, hierauf vorsichtig erhitzt und schliefslich über dem Gebläse glüht. Wegen der reduzierenden Wirkung der Kohle ist die Behandlung mit Salpetersäure nach dem Glühen zweckmäfsig zu wiederholen.

Goldsalze.

Bei Goldsalzen handelt es sich beinahe nie um die Verbindung von Gold mit einer organischen Säure, sondern fast stets um die Doppelverbindung einer salzsauren Base mit Goldchlorid von der allgemeinen Formel $B.HCl + AuCl_3$, welche Doppelsalze meist gut krystallisieren. In ihnen kommt also 1 Mol. Base auf 1 Mol. Goldchlorid.

Stenhouse[2] erhielt, als er eine Lösung von Spartein mit Goldchlorid versetzte, einen gelben krystallinischen Niederschlag, der sehr schwer in Wasser und Alkohol löslich ist, aber aus Salzsäure umkrystallisiert werden konnte. Mills[3] stellte später durch Analyse seine Formel $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.AuCl_3$ fest.

Setzt man Goldchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Strychnin, so entsteht nach Nicholson und Abel[4] ein voluminöser hellgelber Niederschlag des Doppelsalzes $C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl.AuCl_3$, welchen man aus Alkohol umkrystallisieren kann. Dagegen zersetzt er sich, wenn man ihn aus siedendem Wasser umzukrystallisieren versucht.

Als Willstätter[5] zur Lösung des chlorwasserstoffsauren α-Cocains eine Goldchloridlösung setzte, fiel ein gelber Brei, der bei gelindem Erwärmen pulverig wurde. Krystallisiert man ihn aus Methylalkohol um, so erhält man das goldchlorwasserstoffsaure α-Cocain in Blättchen $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$.

Als Selle[6] salzsaures Stylophorin in heifsem Wasser löste, und einige Tropfen Salzsäure und Goldchloridlösung im Überschufs zusetzte, fiel ein Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Krystallen erhalten wurde.

Auch Krystallwassergehalt ist bei Golddoppelsalzen beobachtet worden Während Nicholson[7] das Koffeingoldchlorid als wasserfrei beschreibt, teilt Biedermann[8] mit, dafs sich, wenn man eine heifse, verdünnte Lösung von

[1] *Ann.* 291. 128. — [2] *Ann.* 78. 28. — [3] *Ann.* 125. 74. — [4] *Ann.* 71. 96. [5] *B.* 29. 2226. — [6] *Ar.* 1890. 102. — [7] *Ann.* 62. 71. — [8] *Ar.* 1883. 182.

Koffein in verdünnter Salzsäure mit einer entsprechenden Menge von Goldchlorid zusammenbringt, beim Erkalten nahezu die ganze Menge des gebildeten Doppelsalzes in Blättchen von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$, also mit 2 Mol. Krystallwasser ausscheidet, und SCHMIDT[1] hat gezeigt, dafs das synthetische Koffein sich ebenso verhält.

Mit 3 Mol. Wasser krystallisiert das Doppelsalz des β-Dimethylpiperazins[2] $C_6H_{14}N_2.2HCl.AuCl_3 + 3H_2O$, während das der α-Verbindung sich wasserfrei abscheidet.

Das normale Goldsalz des Trimethylpyrazins

N
CH₃
H₃C CH₃
N

$C_7H_{10}N_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$ scheidet sich aus einer salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Goldchlorid zunächst in Öltropfen ab, welche sich jedoch bald in prächtige Krystalle umwandeln. Im wasserhaltigen Zustande schmilzt es schon auf dem Wasserbade, wasserfrei erst bei 110° ohne Zersetzung (!). Während es aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden kann, geht es nach BRANDES und STÖHR[3] beim Übergiefsen mit Wasser oder Erhitzen mit ihm allein in das modifizierte Salz $C_7H_{10}N_2.AuCl_3$ über, welches erst bei 137—138° schmilzt und sich bei wenig gesteigerter Temperatur zersetzt.

Auch SALKOWSKI[4] hat recht kompliziert zusammengesetzte Golddoppelsalze der δ-Amidovaleriansäure beschrieben.

Bei sehr empfindlichen Basen, welche z. B. ein gut krystallisierendes Pikrat geben, kommt es vor, dafs Goldchlorid (und auch Platinchlorid) auf sie geradezu als Oxydationsmittel wirkt. So gelang es HOFFMANN[5] aus diesem Grunde nicht, das Golddoppelsalz des Diamidophenylsulfids zu erhalten, weil es durch das Goldchlorid sofort verändert wird.

Den Metallgehalt der Golddoppelsalze bestimmt man durch Glühen.

Sollte man ihn aus irgend einem Grunde als Schwefelgold abscheiden wollen, so ist zu beachten, dafs nach LEVOL[6] Schwefelwasserstoff nur in der Kälte Schwefelgold, in der Hitze aber Gold fällt. Die Reaktion vollzieht sich dann nach der Gleichung

$$8AuCl_3 + 3H_2S + 12H_2O = 8Au + 3H_2SO_4 + 24HCl.$$

Will man aufser dem Golde noch das Chlor bestimmen, so verfährt man nach SCHEIBLER[6] so, dafs man eine abgewogene Quantität des Goldsalzes (resp. Platinsalzes) in Wasser löst, oder bei schwer löslichen Verbindungen nur darin suspendiert und mit Magnesiumband in Berührung bringt, wodurch das Gold (Platin) in metallischem Zustande unter Wasserstoffentwickelung gefällt wird. Man operiert in der Kälte oder bei schwer löslichen Substanzen auf dem Wasserbade; auch kann man die Flüssigkeit ansäuern. Die mittels

[1] *Ar.* 1883. 661. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 47. 11. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 53. 504.
[4] *B.* 31. 783. — [5] *B.* 27. 2811. — [6] *B.* 2. 295.

Magnesium abgeschiedenen Metalle werden durch Dekantieren und Filtrieren ausgewaschen. Ist dieses geschehen, so beseitigt man die Filtrate, welche zur Chlorbestimmung dienen, und wäscht das Metall dann nochmals mit Wasser, dem Salzsäure zugesetzt ist, um überschüssiges Magnesium oder etwa gebildetes Magnesiumoxydhydrat zu beseitigen.

Kaliumsalze.

Kaliumsalze werden im allgemeinen als in ihrer Reaktionsfähigkeit mit Natriumsalzen gleichstehend erachtet. Wenn das auch meist der Fall sein mag, so kann auch so manche Reaktion daran scheitern oder weit ungünstiger verlaufen, weil eben statt des Kaliumsalzes das betreffende Natriumsalz zur Anwendung gelangt ist.

Gehen wir gelegentlich der folgenden Mitteilung etwas näher auf den Gegenstand ein. Stoermer und Brockerhof[1] liefsen zur Darstellung von p-Nitrophenacetol Chloraceton auf p-Nitrophenolnatrium

$$NO_2-C_6H_4.ONa + ClCH_2-CO-CH_3 = NO_2-C_6H_4.O.CH_2-CO-CH_3 + NaCl$$

wirken, fanden dann aber, dafs die Reaktion mit dem Kaliumsalz weitaus besser verläuft. Die Reaktion tritt hier nämlich rascher ein, wodurch den sonst starken Nebenzersetzungen vorgebeugt wird. Bei Anwendung des Kaliumsalzes, welches sie mit Chloraceton übergossen, worauf sie nicht ganz 3 Stunden am Rückflufskühler bis zu dessen Siedepunkt erhitzten, erhielten sie 50% der theoretischen Ausbeute. Wäre es aber nicht vielleicht noch richtiger, in solchen Fällen Silbersalze anzuwenden. Dazu wird man derartige Phenolnatriumverbindungen mit salpetersaurem Silber umsetzen, das Silbersalz absaugen und mit Alkohol und Äther waschen. Das hierauf ohne Anwendung von Wärme durch Liegen an der Luft getrocknete Silbersalz wird sich mit dem gechlorten Körper oft schon in der Kälte, und dann meist quantitativ umsetzen. Nach des Verfassers Erfahrungen wird man bei dieser Art zu arbeiten oft sogar wegen der zu heftigen Einwirkung Verdünnungsmittel zugeben müssen. Andrerseits mag auch in manchen Fällen wiederum Erwärmen nötig sein.

Kaliumsalze werden zumeist durch Auflösen der Säuren in Kaliumhydroxyd oder Pottaschelösung dargestellt.

Hat man unlösliche Salze der Schwermetalle, z. B. ein Bleisalz oder ein Silbersalz oder auch z. B. ein Bariumsalz ins Kaliumsalz überzuführen, so digeriert man sie längere Zeit auf dem Wasserbade mit Kaliumkarbonatlösung, wobei die Umsetzung quantitativ verläuft. Man kann das Gemisch auch auf dem Wasserbade gradezu zur Trockne dampfen, und hernach mit Wasser ausziehen. Dann geht neben dem Überschufs der Pottasche das organisch saure Kaliumsalz in Lösung. Will man nur das organischsaure Kaliumsalz aus dem Rückstand ausziehen, so digeriert man siedend mit etwa 80 prozentigem

[1] *B.* 30. 1633.

Alkohol. Dieser löst eine sehr grofse Zahl organisch saurer Kaliumsalze, während er Pottasche bekanntlich nicht löst.

Übersichtlicher wird das Verfahren, wenn man den trocknen Rückstand erst mit Wasser auszieht, jetzt nochmals zur Trockne dampft, und nun nur das organischsaure Kaliumsalz von der Pottasche durch den Alkohol trennt. Verfasser pflegt in solchen Fällen das zweite Mal nicht ganz zur Trockne zu dampfen, sondern die sirupdicke Flüssigkeit mit Alkohol anzurühren, weil das rascher zum Ziele führt.

Hat man nicht Pottasche sondern Chlorkalium von einem organisch sauren Kaliumsalz zu trennen und will dies durch Alkohol bewirken, so mufs man nach Barth und Schmidt[1] ihn fast absolut nehmen, da sonst zu viel Chlorkalium mit in Lösung geht. Ist aber das organischsaure Salz im absoluten Alkohol gar zu schwer löslich, so ist es am besten, in wässeriger Lösung zuerst das Chlorkalium mit Silbersulfat in Kaliumsulfat überzuführen, welches schon in 70prozentigem Alkohol so gut wie unlöslich ist.

Während sich Säuren (abgesehen von den ganz schwachen, die Kohlensäure nicht mehr auszutreiben vermögen) gegenüber Kaliumhydrat und kohlensaurem Kalium gleich verhalten, gilt von den Phenolen, dafs sie sich wohl mit ätzenden Alkalien vereinigen, aber kohlensaure Alkalien nicht zu zerlegen vermögen. Dieses Verhalten giebt daher eine bequeme Trennungsmethode ab, wenn sich in einer Lösung Säuren und Phenole gleichzeitig befinden. Durch Zugabe von kohlensaurem Kalium führt man die Säuren in Salze über, und schüttelt sodann die Phenole aus der Lösung mit Äther aus. Wie weiter das untereinander abweichende Verhalten der Phenole und sauren Phenolester gegen Pottasche zur Reindarstellung der sauren Ester dienen kann, ersehen wir aus folgendem.

Runge,[2] der Entdecker des Phenols im Steinkohlenteer, hat das soeben mitgeteilte Verhalten schon gefunden, und nach ihm vereinigen sich Phenole mit fixen Alkalien zu salzartigen Verbindungen, welche begierig Kohlensäure anziehen, und sich dabei zersetzen, während nach seinen weiteren Angaben kohlensaure Alkalien selbst beim Erhitzen durch Phenole nicht zerlegt werden.

Im Gegensatz hierzu berichtet Baumann,[3] dafs Phenol bei anhaltendem Kochen mit Kaliumkarbonatlösung Kohlensäure austreibt. Lederer[4] machte dann die Beobachtung, dafs hydroxylierte Phenolester, so nahe sie sonst in ihren Eigenschaften dem Phenol stehen, gegenüber Kaliumkarbonat ein ganz spezifisches Verhalten zeigen. Sie besitzen nämlich die Fähigkeit mit Kaliumkarbonat, wenn auch keine eigentlichen Salze so doch krystallisierte Verbindungen zu geben, eine Eigenschaft, welche dem Phenol selbst und seinen Homologen völlig abgeht.

Die reinen Kaliumkarbonatverbindungen der sauren Phenolester sind an trockener Luft beständig, durch Wasser werden sie teilweise zerlegt. Die Gegenwart von weiterem Kaliumkarbonat hindert aber die Zersetzung. In Alkohol und Benzol sind sie in der Wärme unter partieller Zersetzung löslich. Ihre Zusammensetzung kann durch die Formel $R_2.K_2CO_3$, in welcher R einen hydroxylierten Phenolester bedeutet, ausgedrückt werden.

---

[1] *B.* 12. 1262. — [2] *Poggend. Ann.* 32. 308. — [3] *B.* 10. 686.
[4] *D. R.-P.* 94747.

Dieses Verhalten der hydroxylierten Phenolester gegen Kaliumkarbonat kann nun vorteihaft zu ihrer Gewinnung aus Gemengen mit Phenolen wie aus Holzteerölen, oder aus Nelkenöl, wo sie mit Terpenen gemischt sind, u. s. w., dienen.

Lederer reibt zu dem Zweck 1 Teil flüssiges Guajakol $C_6H_4<^{OH}_{O.CH_3}$ welches also ein saurer Phenoläther ist, mit 1 Teil Kaliumkarbonat unter Zusatz von etwas Wasser zusammen. Je nach dem Gehalte an Guajakol bildet sich sofort oder nach kurzer Zeit eine ölig durchtränkte Krystallmasse, welche nach Beendigung der Einwirkung mit Äther oder dergleichen angerührt und durch Absaugen oder Abpressen von der Lauge getrennt wird. Durch Zersetzen mit Kohlensäure oder verdünnten Säuren wird aus der Doppelverbindung das Guajakol dann wieder abgeschieden, und durch Destillation im Wasserdampfströme von geringen Mengen harziger Produkte befreit. Das so erhaltene Präparat ist absolut rein. Es krystallisiert nämlich selbst beim Einbringen eines Guajakolkrystalls in das Wasserdampfdestillat, ohne daſs weitere Abkühlung nötig wäre.

Oder 1 Teil Kreosot und 2 Teile konzentrierte Pottaschelösung werden einige Zeit durchgeschüttelt. Man läſst alsdann absetzen, trennt den wässerigen Teil vom Öl und rührt den Rückstand mit Äther an, wodurch die Kaliumkarbonatverbindung in krystallinischer Form abgeschieden wird. Nach Entfernung der Lauge wird der Krystallbrei wieder in der eben angegebenen Weise zerlegt, und man erhält so ein Produkt, welches völlig frei von einwertigen Phenolen ist.

1 Teil Nelkenöl und 1 Teil Kaliumkarbonat werden einige Zeit sorgfältig durcheinander gemischt. Das Reaktionsgemenge wird alsdann mit Äther angerührt, die Lauge auf die vorige Weise entfernt, und der krystallinische Rückstand dann weiterverarbeitet, er liefert Eugenol $C_6H_3\begin{cases}OH\\O.CH_3\\CH_2-CH=CH_2\end{cases}$.

Das Gemenge von Methyl- und Dimethylhydrochinon, welches man durch Erhitzen von Hydrochinon mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl erhält, wird, um es zu trennen, mit einer konzentrierten Pottaschelösung geraume Zeit geschüttelt. Nach dem Ablassen des wässerigen Teiles wird der Rückstand mit einem Gemisch aus Benzol und Petroläther behandelt, die abgeschiedene Krystallmasse auf dem Filter gesammelt, und schlieſslich durch verdünnte Säuren zersetzt, wobei sich Methylhydrochinon $C_6H_4<^{OH}_{O.CH_3}$ in fester Form abscheidet.

Daſs der Imidwasserstoff leicht durch Metalle ersetzbar ist, ist allbekannt. Soll Kalium an seine Stelle treten, so wird man das Imid in der berechneten Menge Kalilauge lösen, und die Lösung eindampfen. Doch scheinen auf diesem Wege nicht alle Imide ihr Kaliumsalz zu liefern. Denn um zu dem des Diphenylamins zu kommen, erhitzten Häussermann und Bauer[1] eine Lösung von 1 Teil Kalium in 15 Teilen Diphenylamin im Wasserstoffstrom auf 240—245°. Sie lieſsen zur heiſsen Lösung, was wir wegen der

[1] *B.* 31. 2988.

Weiterbenutzung solcher Salze anführen, allmählich 3,5 Teile o-Chlortoluol zufliefsen. Es entstand das bis dahin unbekannte

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>NK + Cl.C_6H_4-CH_3 = \frac{C_6H_5}{C_6H_5}>N-C_6H_4-CH_3 + KCl$$

Diphenyl-o-toluidin, welches durch Vakuumdestillation und nachheriges Umkrystallisieren schliefslich rein erhalten wurde. Seine Nitrierung finden wir später im Buche.

Das Kalium wird stets als K_2SO_4 gewogen, wie man es durch Abrauchen der Salze mit Schwefelsäure, von der einige Tropfen genügen, erhält.

Kobaltsalze.

Verbindungen von Kobaltchlorür mit Basen lernten wir Seite 452 kennen. Zu eigentlichen Kobaltsalzen kommt man durch Auflösen des Karbonats in der Säure. Läfst man eine so gewonnene Lösung von citronensaurem Kobalt freiwillig verdunsten, so scheidet sich entsprechend der dreibasischen Citronensäure das Salz von der Formel $(C_6H_5O_7)_2Co_3 + 14H_2O$ aus.

In Kobaltsalzen bestimmt man das Metall als solches, da seine Oxyde beim Glühen im Wasserstoffstrom in dieses übergehen.

Kupfersalze.

Kupfersalze zeigen so vielseitige Eigenschaften, und Kupferverbindungen sind nicht nur mit Säuren, sondern auch mit zahlreichen anderen Körperklassen, von denen nur die der Diketone bis jetzt ausführlich untersucht sind, darstellbar, dafs ihre Anwendung gewifs noch nicht in dem Mafse stattfindet, als sie es verdient. Namentlich ihre häufig zu beobachtende Löslichkeit in Solventien aller Art kann sicher die Reindarstellung vieler Verbindungen in Form ihrer Kupferverbindungen erleichtern.

Man wird zu Kupfersalzen so kommen, dafs man Kupferhydroxyd oder Kupferkarbonat mit den Lösungen der Säuren schüttelt, oder auch durch doppelte Umsetzung. Weiter kann es auch angebracht sein, sie in ammoniakalischer Lösung darzustellen. So scheidet sich das Kupfersalz der o-Nitro-m-chlorzimtsäure[1] beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit ammoniakalischer Kupferlösung in grünen Warzen ab.

Versetzt man eine Lösung von neutralem β-methyladipinsaurem Ammonium[2] mit Kupfersulfat, so entsteht in der Kälte ein weifsgrüner amorpher Niederschlag. Läfst man aber den Niederschlag längere Zeit unter Wasser stehen oder kocht man in verdünnter Lösung, so verwandelt er sich in feine blaugrüne Prismen, ein Verhalten, welches ganz dem des adipinsauren Kupfers entspricht, somit ganzen Säureklassen eigentümlich zu sein scheint.

Das Kupfersalz der Phenylävulinsäure[3] ist z. B. in Wasser unlöslich, also sehr bequem darstellbar, löst sich aber in Alkohol.

---

[1] *Ann.* 262. 155. — [2] *B.* 27. 1820. — [3] *Ann.* 266. 122.

Zur Reinigung der Hygrinsäure kochten LIEBERMANN und KÜHLING[1] rohe Hygrinsäure mit frischgefälltem Kupferoxyd. Das Filtrat vom ungelösten Kupferoxyd wurde zur Trockne gedampft, und hinterliefs eine schwarzgrüne Masse. Dieses wurde so lange mit Chloroform extrahiert als es sich noch blau färbte. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibende Rückstand ward sodann mit Wasser aufgenommen, und nach dem Erkalten auf Porzellan gestrichen, wobei die Verunreinigungen von diesem aufgesogen werden, während das Kupfersalz als schön blaue Krystallmasse an der Oberfläche zurückbleibt. Zur völligen Reinigung wird das so erhaltene Salz nochmals in Chloroform gelöst und mit absolutem Äther gefällt. Nötigenfalls wurde diese Operation wiederholt, bis der entstehende Niederschlag aus isolierten Nädelchen von rein blauer Farbe des hygrinsauren Kupfers $(C_6H_{10}NO_2)_2Cu$ bestand. Diese Nadeln sind auch in Wasser und Alkohol löslich, aber unlöslich in Äther und Benzol.

Hinsichtlich der Löslichkeit von Kupfersalzen sei weiter angeführt, dafs sich das Kupfersalz des Acetondikarbonsäureäthylesters[2] $Cu(C_9H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$ in heifsem Alkohol und Benzol löst, besonders leicht aber ebenfalls in Chloroform, und schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff. Man kommt zu dem Salz durch Fällen des Monokaliumsalzes des Esters mit Kupfersulfat. Dieses Salz hinwiederum erhält man aus dem Ester und 1 Mol. alkoholischem Kali.

Versetzt man die wässerige Lösung der Natriumverbindung des Phenyloxalessigesters[3] mit Kupferacetat, so scheidet sich ein dunkeles Harz ab, das beim Reiben nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Im Wasser sind die Krystalle unlöslich, in Äther und Ligroin ziemlich leicht, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich.

Schüttelt man den Diacetessigester mit Kupferacetatlösung, so erhält man sein in Wasser schwerlösliches Kupfersalz von der Formel $Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$ als krystallinischen Niederschlag. Beim Liegen über Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser und ist alsdann leicht mit blauer Farbe in Alkohol und Äther löslich.

Zu der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung des rohen Acetylacetons, deren Gewinnung nach CLAISEN[4] wir bei der Kondensation mittels Natriumäthylat kennen lernen werden, setzt er, um den Körper rein zu erhalten, eine Lösung von Kupferacetat. Diese erhält er so, dafs er $^1/_2$ kg gepulvertes käufliches Kupferacetat mit 5—6 Litern Wasser einige Stunden erwärmt, und die Lösung von dem ungelösten basischen Salz abgiefst, worauf er sie noch lauwarm, bevor erhebliche Mengen von Kupferacetat wieder auskrystallisiert sind, verwendet. Auf ihren Zusatz scheidet sich massenhaft blaues Kupferacetylaceton aus, welches man nach einigen Stunden scharf absaugt. In noch feuchtem Zustande wird es in einer mäfsigen Menge Äther suspendiert, und unter gutem Umschütteln so lange mit 20 prozentiger Schwefelsäure versetzt, bis alles Feste verschwunden ist, und das Ganze sich in zwei klare Schichten teilt. Die obere ätherische Schicht wird getrocknet und fraktioniert destilliert, wodurch man zum reinen Diketon $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$ kommt.

---

[1] *B.* 24. 410. — [2] *Ann.* 261. 176. — [3] *B.* 17. 72.
[4] *Ann.* 277. 169.

In einem Patent[1] wird die Gewinnung des gleichen Körpers folgender Art beschrieben.

Man erhält das Acetylaceton durch Kondensation von Aceton und Essigester mittels Natrium schliefslich in einer wässerig alkalischen Lösung. Die Isolierung kann leicht durch das Kupfersalz dieses Diketons bewirkt werden. Man säuert hierzu die Lösung eben mit Essigsäure an, und setzt dann Kupferacetatlösung zu, worauf sich das blaue Kupfersalz des Acetylacetons

$$\begin{array}{c} CH_3-CO-CH-CO-CH_3 \\ | \\ Cu \\ | \\ CH_3-CO-CH-CO-CH_3 \end{array}$$

abscheidet.

Das abfiltrierte und ausgewaschene Kupfersalz wird durch Schütteln mit kalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und diese Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt fast reines Acetylaceton, welches beim Rektifizieren zwischen 135 und 142° übergeht.

Soll ein Kupfersalz zur Reindarstellung einer Säure dienen, so wird man schliefslich meist das Kupfer mittels Schwefelwasserstoffs niederschlagen. Schon beim Blei (Seite 460) wurde erwähnt, dafs das manchesmal Unbequemlichkeiten bereitet. Zur Gewinnung von freier Amidoessigsäure aus ihrem Kupfersalz empfiehlt daher Kraut,[2] dieses Salz in Wasser zu lösen, etwas frisch gefälltes Thonerdehydrat zuzusetzen, mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und kochend zu filtrieren. Bei dieser Art des Arbeitens setzt sich nach ihm der Niederschlag gut ab, und so erweist sich hier die Thonerde als ein geeignetes Mittel, um zu verhindern, dafs sich das Schwefelkupfer in kolloidaler oder gar zu feiner Form abscheidet. Dieser Thonerdezusatz mag sich daher häufig, wenn ähnliche Schwierigkeiten vorliegen, empfehlen. Natürlich darf die Säure das Hydrat nicht lösen. Siehe auch weiterhin beim Silber dessen Abscheidung als Schwefelsilber.

In Kupfersalzen bestimmt man im allgemeinen das Kupfer als Cu_2S, wie es durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhalten wird. Die Brauchbarkeit dieser altbewährten Methode wird von Uhl[3] neuerdings bestritten.

Es kommen auch organische Kupferverbindungen vor, welche etwas flüchtig sind und deshalb weder für sich noch im Sauerstoffstrom geglüht werden können, ohne Verlust an Kupfer zu erleiden. Nach Walker[4] verfährt man mit ihnen so, dafs man sie im Roseschen Tiegel zuerst gelinde im Schwefelwasserstoffstrom erwärmt, bis die organische Substanz verflüchtigt ist, und hierauf die Analyse im Wasserstoffstrom beendigt.

Lithiumsalze.

Das Lithiumsalz der Bernsteinsäure krystallisiert im Vakuum aus der wässerigen Lösung von der Formel $C_4H_4O_4.Li_2$. Auch das Lithiumsalz der Glykolsäure ist aufserordentlich wasserlöslich.

---

[1] *D. R.-P.* 49542. — [2] *Ann.* 266. 296. — [3] *B.* 23. 2153. — [4] *B.* 22. 3246.

Das Lithium wird in ihnen durch Abrauchen der Salze mit Schwefelsäure bestimmt, wobei Lithiumsulfat Li_2SO_4 hinterbleibt.

Magnesiumsalze.

Magnesiumsalze werden viel nach den allgemeinen Methoden dargestellt.

Gaze[1] erhielt das Magnesiumsalz der Propionsäure in krystallisiertem Zustande durch Lösen desselben in Alkohol und Zugabe von Essigester zu dieser Lösung.

Kiliani[2] diente als einer der Beweise für die Richtigkeit der Formel der Digitogensäure der Metallgehalt des krystallisierten Magnesiumsalzes. Benetzt man diese Säure zuerst mit Alkohol, fügt dann stark verdünnte Kalilauge hinzu, bis gerade noch ein kleiner Rest Säure ungelöst bleibt, und giebt hierauf zu der filtrierten Lösung soviel Wasser, dafs Magnesiumnitrat (1 : 10) eben noch eine ganz schwache Trübung hervorruft, so scheidet sich nach Zusatz eines Überschusses von diesem Reagens innerhalb 24 Stunden das digitogensaure Magnesium in weifsen Krusten ab, die mit kaltem Wasser gewaschen werden.

Man ist im allgemeinen nur gewöhnt mit Kalium- und Natriumalkoholat zu arbeiten. Nun hat jedoch Szarvazy[3] im Jahre 1897 gezeigt, dafs Magnesiummethylat nicht schwerer zugänglich ist als diese Alkoholate, und es mag vielfacher Anwendung fähig sein.

Man kommt zu ihm so, dafs man bei Zimmertemperatur ganz blankes Magnesium mit absolutem Methylalkohol übergiefst, worauf nach kurzer Zeit eine regelmäfsige Gasentwickelung beginnt. Die Flüssigkeit erwärmt sich, nach Verlauf einiger Stunden ist das Metall verschwunden, und an seine Stelle ein gallertartiger Niederschlag getreten. Enthält die Lösung etwa 6 g Magnesium auf 40 g $CH_3.OH$, so scheiden sich in einigen Tagen grofse Krystalle von der Formel $Mg<^{O.CH_3}_{O.CH_3}$ ab. Ist die Lösung konzentrierter, so erstarrt sie beim Abkühlen, bleibt aber klar. Erwärmt man sie jedoch auf 40—50°, so scheidet sie das Magnesiummethylat pulverig ab. Das krystallisierte Methylat löst sich sowohl in Methyl- wie in Äthylalkohol und in Benzol. Das amorphe Methylat ist in ihnen so gut wie unlöslich.

In Magnesiumsalzen bestimmt man das Magnesium durch Glühen, wobei als Rückstand Magnesiumoxyd MgO erhalten wird.

Mangansalze.

Das Mangansalz der Mellithsäure von der normalen Zusammensetzung $C_{12}O_{12}Mn_3 + 18H_2O$ wird z. B. durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit Manganoxydulkarbonat erhalten.[4] Es löst sich leichter in kaltem als in heifsem Wasser.

---

[1] *Ar.* 1891. 490. — [2] *B.* 23. 343. — [3] *B.* 30. 808 und 1836.
[4] *Ann.* 81. 168.

Mangansalze analysiert man so, dafs man sie nach dem Verglühen nochmals mit salpetersaurem Ammoniak glüht, worauf der Rückstand aus Mn_3O_4 besteht.

Natriumsalze.

Zu Natriumsalzen pflegt man mittels Natronlauge oder Natriumkarbonatlösung zu kommen.

Aber in vielen Fällen wird auch die Verwendung von Natriummethylat und Natriumäthylat angebracht sein, die das darzustellende Salz sogleich in fester Form liefern können. Auch wird man Natriumamalgam verwenden können.

Da sehr viele Natriumsalze organischer Säuren in Alkohol löslich sind, kann man sie durch Extraktion mit diesem z. B. von bei ihrer Herstellung überschüssig angewandter Soda trennen.

Diese Löslichkeit der meisten organisch sauren Natriumsalze in Alkohol im Gegensatze zur Unlöslichkeit des Natriumkarbonats, sowie einer grofsen Anzahl sonstiger anorganischer und organischer Körper (aller Eiweifsstoffe z. B.) in ihm, hat Verfasser häufig folgenden Weg zur Gewinnung organischer Säuren in Form ihrer Natriumsalze aus Gemischen verschiedenster Art einschlagen lassen. Das Material wird mit wässeriger heifser oder kalter Natronlauge extrahiert, und im Filtrat hierauf das Ätznatron durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Salz übergeführt. Nachdem das Filtrat hernach auf dem Wasserbade soweit wie möglich eingedampft ist, liefert die Extraktion des Rückstandes mit 80—90prozentigem Alkohol das organisch saure Natriumsalz in verhältnismäfsig reinem Zustande.

Brühl[1] erhielt das Natriumsalz der Camphokarbonsäure, indem er die Säure in Wasser suspendierte und hierauf Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zugab. Nach dem Einleiten von Kohlensäure dunstete er die Flüssigkeit im Vakuum ein und nahm den Rückstand mit absolutem Alkohol wieder auf. Beim Eintrocknen dieses Lösungsmittels wiederum über Schwefelsäure wurde ein krystallinisches Pulver erhalten, welches in Wasser, Methylalkohol und Chloroform leicht löslich war, und durch Verdunsten der wässerigen Lösung dieses Pulvers an der Luft kam er dann zu ziemlich wohlausgebildeten Krystallen des gesuchten Natriumsalzes.

Auch im Wasser schwer lösliche Natriumsalze kommen öfters vor, ganz abgesehen davon, dafs viele in Salzwasser schwer löslich sind, also ausgesalzen werden können.

Für letzteres finden wir in der Patentlitteratur zahlreiche Beispiele. Wenn Sulfosäuren auf diesem Wege in Form ihrer Natriumsalze isoliert werden, erhält man oft saure Salze. Auch für das Laboratorium kann das Verfahren sehr angebracht sein. So hat König[2] die Sulfosäure der α-Oxynaphtoesäure $C_{10}H_5(OH)(COOH)(SO_3H)$ dargestellt, und giebt an, dafs, wenn man eine warme Lösung der Säure mit gesättigter Kochsalzlösung in starkem Überschufs versetzt, ein saures Salz von der Formel $C_{10}H_5(OH)(COOH)(SO_3Na)$ ausfällt, welches sich aus reinem Wasser, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisieren läfst. Erwärmt man die Säure mit einem Überschufs von

---

[1] *B.* 24. 3390. — [2] *B.* 22. 787.

Natronlauge, so erhält man statt dessen sogleich das basische Salz $C_{10}H_5(ONa)$ $(COONa)(SO_3Na)$, welches aber kaum umkrystallisiert werden kann.

Buchner[1] erwähnt, dafs das Natriumsalz der Acetylendikarbondiazoessigsäure in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die gleiche Eigenschaft hat nach Krafft[2] das cetylbenzolsulfosaure Natrium.

Das Natriumsalz der Anthracenmonosulfosäure[3] ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, das der Anthrachrysondisulfosäure[4] schwer löslich.

Das Natriumsalz der Dihydrooxyweinsäure[5] ist so unlöslich, dafs es aus den Lösungen der Säure durch Natronlauge ausgefällt wird, wodurch noch ein Gehalt an ihr von weniger als 1 % nachgewiesen werden kann. Zur Gewinnung der freien Säure aus dem Natriumsalz leitet man, nachdem man die Säure auf diesem Wege abgeschieden hat, salzsaures Gas in eine absolut ätherische Suspension von ihm.

Andererseits ist wiederum das Natriumsalz eines Benzyllaktons[6] nicht nur in Wasser und absolutem Alkohol, sondern auch in heifsem Äther löslich. Man erhält es, indem man zum Benzyllakton Natronlauge setzt und erwärmt, bis alles gelöst ist, worauf es beim Erkalten auskrystallisiert.

Die Verwendung von Natriumäthylat ersehen wir aus folgendem. Bischoff und Walden[7] erhielten bromessigsaures Natrium in einer Ausbeute von 95 %, als sie 100 g Bromessigsäure in 750 ccm Äther lösten und dazu unter Abkühlung eine mit 250 ccm Äther verdünnte Lösung von 16,5 g Natrium in 165 g Alkohol fliefsen liefsen, als schneeweifses Salz. Zum α-brompropionsaurem Natrium[8] kamen sie durch Eingiefsen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat in eine gekühlte ätherische Lösung der α-Brompropionsäure.

Mittels Natriumalkoholat wird man auch am besten die Natriumsalze der Phenole herstellen. Man löst dazu z. B. das Phenol, also einen Alkohol der Benzolreihe, in einem Mol. Natriumäthylat und trocknet hernach im Wasserstoffstrome. Im Natriummethylat und Natriumäthylat sieht man für gewöhnlich nur Reagentien für die Umsetzung mit anderen Körpern. Dafs aber die Alkoholate von selbst so komplizierten Alkoholen, wie sie z. B. in der Terpenreihe gemischt mit Kohlenwasserstoffen und anderem vorkommen, zu deren Reinigung dienen können, haben Tiemann und Krüger im Jahre 1896 erkannt.

Die fortschreitende Erschliefsung der Terpengruppe hatte während der vorangehenden Jahre Anlafs zur Ausbildung von Verfahren gegeben, welche gestatten, Alkohole von beigemengten indifferenten Verbindungen und namentlich von Kohlenwasserstoffen zu trennen. Auf viele dieser Verfahren waren Patente nachgesucht worden. Die meisten von ihnen gründeten sich auf die damals längst bekannte Thatsache, dafs die Anhydride zweibasischer Säuren, z. B. der Bernsteinsäure, Phtalsäure, Kampfersäure, bei dem Erhitzen mit Alkoholen nach der Gleichung:

$$R^I\!<\!{}^{CO}_{CO}\!\!>\!O + ROH = R^I\!<\!{}^{COOR}_{COOH}$$

in Estersäuren übergehen, welche schwer flüchtig und in Alkalilauge bezw.

[1] *B.* 22. 845. — [2] *B.* 19. 2983. — [3] *D. R.-P.* 72226. — [4] *D. R.-P.* 71964.
[5] *B.* 28. *R.* 303. — [6] *B.* 27. 2225. — [7] *Ann.* 279. 46. — [8] *Ann.* 279. 72.

Sodalösung löslich sind und daher entweder durch Abdestillieren oder durch Waschen ihrer alkalischen Lösung mit Äther u. s. w. von leichter flüchtigen bezw. indifferenten Beimengungen getrennt werden können, worüber wir näheres im Abschnitt „Estergewinnung“ finden.

Andere Verfahren wandelten die betreffenden Alkohole in zusammengesetzte Ester einbasischer Säuren um, welche höher als die Alkohole sieden, und suchten die beigemengten flüchtigen neutralen Körper durch direkte Destillation oder durch Destillation im Dampfstrom zu trennen. Es waren genau studierte Reaktionen, aber sie boten an sich nichts Neues.

Es ist nun weiter bekannt, dafs die meisten Terpenverbindungen äufserst leicht zersetzlich sind, und dafs viele derselben — und dazu gehören auch die Alkohole dieser Gruppe — längeres Erhitzen auf höhere Temperatur, schon für sich allein und namentlich in Anwesenheit starker Säuren, nicht ertragen, sondern dabei vielfach verändert werden, Umlagerungen erleiden oder unter Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe übergehen u. s. w.

So kann man z. B. die Alkohole Geraniol, Citronellol[1] u. s. w. durch Erhitzen mit den Anhydriden der Phtalsäure, Bernsteinsäure oder Kampfersäure in die entsprechenden Estersäuren umwandeln, während der Alkohol Linalool unter gleichen Bedingungen zersetzt wird.

Bekannt war auch, dafs die Terpenalkohole sich gegen alkalische Agentien im allgemeinen weit beständiger als gegen saure Agentien erweisen.

Der geschilderte Sachverhalt veranlafste nun Tiemann und Krüger, zur Reinigung von Alkoholen ein Verfahren auszuarbeiten, welches die erwähnten Übelstände vermeidet und aufserdem den Vorteil bietet, auf alle Alkohole anwendbar zu sein. Auch diese Methode beruht schliefslich auf bekannten Reaktionen, die hier nur eine vorzügliche Verwendung finden.

Wenn man in die absolut ätherische Lösung eines Alkohols Natrium im fein verteilten Zustande, zweckmäfsig in Form eines dünnen Drahtes bringt, so wird der betreffende Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur in das entsprechende Natriumalkoholat umgewandelt, das sich meist am Boden des Gefäfses als gelatinöse oder feinpulverige Masse abscheidet.

Die besondere Vorsicht des Arbeitens in ätherischer Lösung braucht man indessen nicht bei der Darstellung aller Natriumalkoholate anzuwenden. So kann man z. B. behufs Darstellung des Linaloylnatriumalkoholats alsbald eine grössere Menge von Natrium in Linalool auflösen, wenn man die Operation im luftverdünnten Raume ausführt und dadurch dafür sorgt, dafs der entwickelte Wasserstoff sofort entfernt wird. In diesem Falle darf man die Reaktion durch Erwärmen unterstützen. Das unangegriffene Natrium wird nach dem Erkalten von der Auflösung des Linaloylnatriumalkoholats in überschüssigem Linalool getrennt, und danach das letztere im luftverdünnten Raume von der gebildeten Natriumverbindung abdestilliert. Es werden dabei nur geringe Mengen von Linalool in den aliphatischen Kohlenwasserstoff Linaloolen, $C_{10}H_{16}$, übergeführt. Andere Alkohole, z. B. Geraniol, ertragen aber eine solche Behandlung nicht.

Wenn man dann weiter zu dem in absolutem Äther verteilten Natriumalkoholat die äquivalente Menge von Bernsteinsäureanhydrid oder besser Phtalsäureanhydrid bringt, so erfolgt nach der Gleichung:

---

[1] *B.* 29. 901.

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>O + NaOR = C_6H_4<{COOR \atop COONa}$$

die Umsetzung in phtalestersaures Natrium. Man läfst, damit diese vollständig geschieht, das Gemenge einige Tage bei Zimmertemperatur stehen. Fügt man nun Wasser hinzu, so geht beim Umschütteln das phtalestersaure Natrium in die wässerige Lösung, während im Äther überschüssiges Phtalsäureanhydrid, unangegriffener und regenerierter Alkohol u. s. w. zurückbleiben. Die wässerige Lösung des phtalestersauren Natriums kann beliebig oft mit Äther u. s. w. gewaschen und so völlig gereinigt werden.

Aus dieser Lösung läfst sich die freie Phtalestersäure durch Ansäuern und Ausäthern gewinnen. Bei Verarbeitung kohlenstoffreicher Alkohole kann man durch konzentrierte Alkalilauge das phtalestersaure Natrium auch aussalzen, wobei es sich in der Regel über der alkalischen Flüssigkeit als dickflüssige Seife ansammelt.

Die freie Phtalestersäure oder das phtalestersaure Natrium lassen sich durch alkoholische Kalilauge bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden verseifen. Das Fortschreiten und die Beendigung dieses Prozesses lassen sich nach dem Auskrystallisieren der in Alkohol bezw. alkoholischer Kalilauge schwerlöslichen neutralen phtalsauren Salze leicht beurteilen.

Wenn man die davon abgegossene alkoholische Lösung mit einer ausreichenden Menge Wasser versetzt, so scheiden sich die in Freiheit gesetzten, in Wasser schwer oder unlöslichen Alkohole als Öl ab.

Auf diesem Wege findet also die Reindarstellung dieser Alkohole ohne Anwendung stark saurer Agentien statt. Nachteil der Methode ist die Schwierigkeit, die Alkohole annähernd quantitativ in ihre Natriumverbindungen überzuführen, sowie die leichte Dissoziierbarkeit der letzteren. Bei Verarbeitung der Terpenalkohole betragen die Ausbeuten an Reinprodukt gewöhnlich 40—60 $^0/_0$ vom Gewichte des angewandten Rohmaterials.

Wenn man will, kann man diese Methode als eine Art Übertragung der uns bereits bekannten Reinigung von Phenolen der Benzolreihe in Form ihrer Kaliumsalze (siehe Seite 469), die bei diesen sich allerdings schon auf Zusatz von Kalilauge bilden, auf die Phenole der Terpenreihe, das sind doch die Alkohole, um die es sich hier handelt, betrachten. Aber andererseits zeigt uns diese Reinigungsmethode so recht, wie schwer es sein kann, eine in der einen Reihe bekannte Reinigungsmethode in brauchbarer Weise auf ähnliche Körper einer anderen Reihe zu übertragen, und welche Geistesschärfe oft dazu gehört, so einfach auch nachträglich das Ganze erscheint.

Natrium löst sich, wie zum Schlufs bemerkt sei, in Diazoamidobenzol unter Wasserstoffentwickelung, und das entstandene Salz

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{N}}-N=N-C_6H_5 \end{array}$$

kann aus Äther in langen Nadeln erhalten werden. Mit Wasser zersetzt es sich aber sofort.[1] Vielleicht sind auch ähnliche Salze darstellbar, und zu manchen Umsetzungen tauglich.

---

[1] *B.* 27. 2315.

Das Natrium wird in den Natriumsalzen durch Abrauchen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natrium übergeführt und nach dem Glühen als Natriumsulfat gewogen.

Nickelsalze.

Citronensaures Nickel erhält man durch Auflösen von Nickelkarbonat in einer wässerigen Citronensäurelösung und nachheriges freiwilliges Verdunsten dieser Lösung von der Formel $(C_6H_5O_7)_2Ni + 14H_2O$.

Nickelsalze sind auch zur Trennung isomerer Sulfosäuren herangezogen worden und zwar speziell der Propylbenzolsulfosäuren (siehe im Kapitel „Trennung isomerer Körper“).

Nickelsalze hinterlassen nach dem Glühen NiO.

Palladiumsalze.

Krystallisierte Palladiumsalze kennt man wohl nur in Form von Doppelsalzen. So hinterbleibt mellithsaures Palladium beim Verdampfen einer mäfsigen Mellithsäurelösung mit Palladiumoxydul als braunes amorphes Salz, das mit Ammoniak (!) das Doppelsalz[1] $C_{12}O_{12}Pd_3 + 12NH_3 + 6H_2O$ bildet.

Das Doppelsalz des Palladiumchlorürs mit dem β-Äthylpyridinchlorhydrat[2] $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PdCl_2$ bildet granatrote Krystalle.

Palladiumsalze hinterlassen beim Glühen ihr Palladium als solches.

Platinsalze.

Auch vom Platin sind wohl nur Doppelsalze mit den Chlorhydraten organischer Basen bekannt.

Sie sind sicher die am meisten von allen Doppelsalzen dargestellten. Wir haben im folgenden ihre Darstellung, ihre Zusammensetzung, die Wiedergewinnung der Basen aus ihnen und ihre Analyse zu besprechen.

Es ist allgemeiner Gebrauch, sie durch Zugabe von Platinchlorid[3] zur wässerigen oder alkoholischen oft mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorhydrats der Base darzustellen.

---

[1] *Ann.* 81. 164. — [2] *J. B.* 1864. 437.

[3] Bei der Darstellung von Platinchlorid wird man am besten nach der Methode von Dullo (*J. pr. Ch.* 1. 78. 370) verfahren. Nach ihm kann man Platin ohne jeden schwarzen Rückstand und selbst in bedeutenden Mengen in verhältnismäfsig kurzer Zeit in Lösung bringen, wenn man den Druck, unter dem das Königswasser kocht, vergröfsert. Man bewerkstelligt das am besten dadurch, dafs man die Lösung in einem Kolben vornimmt, den man mit einem gebogenen Glasrohr verschliefst, dessen längerer Schenkel etwa 1 m tief in Wasser taucht. Die Dämpfe der Säure überwinden wohl noch diesen Druck, trotzdem geht aber die Lösung in kurzer Zeit ohne Rückstand vor sich. Verfasser findet die Methode sehr brauchbar.

Was die Menge Königswasser, die meist viel zu grofs genommen wird, betrifft, so verwende ich auf 1 Gewichtsteil gewalztes Platin 4 Teile eines Gemisches aus 1 Teil HNO_3 von 35° B. und 3 Teilen HCl von 20° B. Dieses Gemisch gebe ich in 3 Portionen etwa nach je 2 Stunden in den Kolben.

Weiter verfährt man nach Duvilliers (*Ann. Ch. Ph.* 5. 10. 872) zur Wiedergewinnung des Platins aus den Chlorplatindoppelsalzen, eine so oft zu lösende

Will man aber in zuverlässig neutraler Lösung arbeiten, was bis jetzt noch wenig Brauch ist, denn das Platinchlorid pflegt meist sauer zu sein, so wird man statt des Platinchlorids eine zuverlässig neutrale Natriumplatinchloridlösung verwenden müssen.

Hesse[1] teilt in dieser Beziehung über die Platinsalze des Hydrocinchonins folgendes mit. Wird die wässerige Lösung des Chlorhydrats dieser Base mit neutralem Platinchlorid (Natriumplatinchloridlösung) vermischt, so entsteht das neutrale Platinsalz, dagegen bei Anwendung von saurem Platinchlorid (Platinchlorwasserstoffsäure) das saure Platinsalz. Jedoch empfiehlt sich in letzterem Falle die Lösung des Chlorhydrats mit Salzsäure schwach anzusäuern. Das neutrale Platinsalz wird zunächst als ein gelber flockiger Niederschlag erhalten, welcher sich bald zu Nadeln umlagert. Seine Analyse ergiebt die Formel $(C_{19}H_{24}N_2O)_2PtCl_6H_2$. Das saure, schon früher dargestellte Salz scheidet sich dagegen aus Salzsäure in grofsen Krystallen aus. Seine Formel ist $C_{19}H_{24}N_2O \cdot PtCl_6H_2 + 2H_2O$. Wird die Lösung so stark angesäuert, dafs auf 1 Mol. Base 2 Mol. HCl kommen, so krystallisiert das Salz mit 3 Mol. Wasser.

Die Platinsalze fallen gröfstenteils krystallinisch aus oder gehen doch sehr rasch in diesen Zustand über; so erwähnt z. B. Nietzki[2], dafs, wenn man die wässerige Lösung des Chlorhydrats des Phenosafranins mit Platinchlorid versetzt, ein roter käsiger Niederschlag entsteht, der sich nach wenigen Augenblicken in prachtvoll goldglänzende Blättchen verwandelt. In ihrer Zusammensetzung entsprechen die Salze mit verschwindenden Ausnahmen (siehe weiterhin) dem Platinsalmiak $PtCl_4 + 2NH_4Cl$, in dem das Ammoniak durch die betreffende Basis vertreten ist.

Sie sind im Wasser meist unlöslich oder doch sehr schwerlöslich, ebenso in Alkohol, in Äther u. s. w. Es kommen aber selbst ätherlösliche zwischen ihnen vor, und das giebt dann, wie leicht einzusehen ist, vorzügliche Trennungsmethoden ab.

Nachdem z. B. die Anwesenheit der Glycerinphosphorsäure im Blute ermittelt war, erschien es von Interesse, auch das andere Spaltungsprodukt des Lecithins (also des glycerinphosphorsauren Neurins), das Neurin im Blute aufzusuchen. Zur Trennung desselben von unzersetzten Lecithinen erwies sich schliefslich das verschiedene Verhalten ihrer Platindoppelsalze als sehr geeignet. Dasjenige des Neurins ist in Wasser sehr leicht und in Äther gar nicht löslich, während sich die Platinsalze der Lecithine umgekehrt verhalten. Versetzt man eine wässerige Lösung von Neurin und Lecithin mit Platinchlorid, so kann daher das Platinsalz des letzteren vollständig durch Äther ausgeschüttelt werden, wie Zuco und Martini[3] fanden, während alles Neurinsalz in der wässerigen Schicht bleibt. Dieses ist sogar der Fall, wenn statt des Wassers verdünnter Alkohol zugegen ist.

Manche Platindoppelsalze lassen sich nicht umkrystallisieren. Löst man z. B. 1-Phenyl-3-methylpyrodiazolon mit Platinchlorid zusammen in

---

Aufgabe, am besten folgender Art. Man trägt allmählich 100 g Doppelsalz in eine kochende Lösung von 50 g ameisensaurem Natrium und 50 ccm NaOH (30° B.) in 1 Liter Wasser ein. Die Reduktion beginnt entsprechend der Gleichung $K_2PtCl_6 + 2H.COONa = Pt + 2KCl + 2NaCl + 2HCl + 2CO_2$ augenblicklich, und nach einstündigem Kochen wäscht man das Platin mit heifsem salzsäurehaltigem Wasser aus.

[1] *Ann.* 300. 46. — [2] *B.* 16. 467. — [3] *B.* 27. *R.* 420.

wenig warmer rauchender Salzsäure, so erhält man ein Doppelsalz mit 4 Mol. Krystallwasser, das sich nicht aus Wasser umkrystallisieren läfst. Als Smolka und Friedrich[1] zu einem Brei von konzentrierter Salzsäure und Phenylammelin sehr starke Platinchloridlösung fügten, löste sich beim Erwärmen alles. Da das beim Erkalten sich ausscheidende Platindoppelsalz aber durch Wasser zersetzt wurde, gaben sie sogleich zur noch warmen Lösung starken Alkohol und wuschen dann auch mit diesem die abgeschiedenen Krystalle aus.

Es kommt auch der Fall vor, dafs Basen, die sich an und für sich nicht mehr mit Salzsäure verbinden, dennoch auf Zusatz einer angesäuerten Platinchloridlösung ein Platindoppelsalz von der normalen Form liefern. Dahin gehört z. B. der Dibenzylharnstoff $CO<^{NH-CH_2-C_6H_5}_{NH-CH_2-C_6H_5}$.

Weiter kann auch Platinchlorid auf empfindliche Basen als Oxydationsmittel (siehe bei diesen weiterhin im Buche) wirken, und aus diesem Grunde ihr Platindoppelsalz nicht erhältlich sein. Dieses beobachtete Hofmann[2] beim Diamidophenylsulfid.

Platindoppelsalze von abweichender Zusammensetzung sind nicht häufig beobachtet. So hat Hofmann,[3] als er das Amidin des o-Amidophenylmerkaptans mit konzentrierter Salzsäure behandelte und das so gebildete Chlorhydrat, ohne es aufzulösen, mit Platinchlorid übergofs, ein nadelförmiges Salz erhalten, das zu seiner Reinigung mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen ergab sich aus der Analyse die Zusammensetzung

$$C_8H_7N_3S.2HClPtCl_4,$$

es hat sich also nur 1 Mol. Amidin mit 2 Mol. Salzsäure verbunden. Das ebenfalls dargestellte Golddoppelsalz der Verbindung zeigte aber die erwartete Zusammensetzung $C_8H_7N_3S.HCl.AuCl_3$.

Wenn sich auch im allgemeinen die Platindoppelsalze wasser- und alkoholfrei abscheiden, ist doch auch das Gegenteil nicht übermäfsig selten.

Baeyer[4] teilt in der Beziehung mit, dafs das Doppelsalz des Chinolins 1 Mol. Krystallwasser $(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ enthält, und erwähnt zugleich, dafs das Platinsalz des synthetischen Pikolins ohne nachweisbaren Grund bald mit, bald ohne solches krystallisiert.

Das Platindoppelsalz des Isochinolins krystallisiert nach Zincke[5] mit 2 Mol. Krystallwasser $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Das Platindoppelsalz des o-Oxyäthylacetylamidochinolins krystallisiert mit $2^1/_2$ Mol. Wasser.

Läfst man das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols aus Salzsäure, die überschüssiges Platinchlorid enthält, anschiefsen, so schliefst es nach Andreocci[6] 3 Mol. Wasser ein.

Das Platindoppelsalz des Oxyacanthins[7] $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$ schliefst 5 Mol. Wasser ein, das des Lutidinkarbonsäurechlorhydrats[8] 6 Mol., und das des Benzoyloxyacanthins[9] 8 Mol.

---

[1] *M. Ch.* 11. 7. — [2] *B.* 27. 2811. — [3] *B.* 20. 2253. — [4] *B.* 12. 1322.
[5] *B.* 25. 1397. — [6] *B.* 24. *R.* 955. — [7] *Ar.* 1895. 140. — [8] *Ann.* 225. 139.
[9] *Ar.* 1895. 150.

Das Doppelsalz des Amidoacetaldehyds[1] $(NH_2.CH_2.CHO.HCl)_2PtCl_4 + 2C_2H_6O$ krystallisiert mit 2 Mol. Alkohol, das der 4,6-Dimethylnikotinsäure[2] $(C_8H_9NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 4C_2H_6O$ sogar mit 4 Mol. von ihm.

Öfters handelt es sich um die Wiedergewinnung der Base aus dem Doppelsalz bezw. um ihre Reingewinnung auf diesem Wege. Sind das Doppelsalz und die freie Base im Wasser nicht gar zu schwer löslich, so wird man die Lösung mit Silberoxyd schütteln, und auf diesem bequemsten Wege die Base in Freiheit setzen. Denn durch dieses Schütteln wird alles Chlor als Chlorsilber gebunden, das Platin gefällt, und die Base hat man sogleich im freien Zustande im Filtrat.

Unzersetzt flüchtige Basen gewinnt man aus den Platindoppelsalzen auch durch Destillation mit Natriumkarbonat.

Meist wird aber die Doppelverbindung in Wasser aufgeschwemmt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Dazu ist zu bemerken, daſs Schwefelwasserstoff in solchen Lösungen anfangs nur Bräunung hervorzurufen pflegt. Erst allmählich bildet sich ein Niederschlag von Schwefelplatin, wenn man in der Kälte arbeitet. Beim Erhitzen schlägt sich aber sogleich Schwefelplatin (?) nieder. Aus alkalischen Lösungen fällt Schwefelwasserstoff wohl anfangs Schwefelplatin, es löst sich aber allmählich im überschüssigen Alkali wieder auf, was zu beachten ist.

Das ausgeschiedene Schwefelplatin pflegt sehr schlecht zu filtrieren, und empfindliche Basen (Cholin z. B.) vertragen diese Behandlung überhaupt nicht. Nach Schmiedeberg und Harnack[3] erhält man daher das salzsaure Cholin aus dem reinen Platinsalz zweckmäſsig unter Vermeidung von Schwefelwasserstoff durch Eindampfen der Lösung des Doppelsalzes mit der äquivalenten Menge Chlorkalium und Extrahieren der eingetrockneten Masse, die also nunmehr aus Kaliumplatinchlorid und salzsaurem Cholin besteht, mit Alkohol, und Gram[4] empfiehlt, diese Platinverbindung noch vorsichtiger, und zwar ohne Anwendung höherer Temperatur, mit Chlorkalium zu zerlegen, indem man etwa die Flüssigkeit im Exsiccator verdunsten läſst, und ihren so erhaltenen Rückstand hernach mit Alkohol extrahiert.

Den Platingehalt der Salze erfährt man aus dem Glührückstande. In allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus dem Platinsalz erschlossen werden kann, ist aber eine Bestimmung des Chlors in demselben unerläſslich. Nach Wallach[5] verfährt man dazu so: Das zu analysierende Platinsalz wird in einer Platinschale abgewogen, mit einer frisch bereiteten konzentrierten Auflösung von $^1/_2$ — 1 g Natrium in absolutem Alkohol übergossen, und der überschüssige Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgeraucht. Die Schale wird dann auf ein Dreieck gesetzt, und der Alkohol in derselben durch vorsichtiges Nähern der Flamme angezündet. Er sowohl wie das Alkoholat brennen nun ganz ruhig und ohne das mindeste Schäumen oder Verspritzen ab, wenn das Alkoholat frisch aus absolutem Alkohol bereitet war. Das Platinsalz wird unter Abscheidung von metallischem Platin völlig zerlegt, während sich

[1] *B.* 26. 94. — [2] *Ann.* 237. 185. — [3] *A. Pth.* 6. 14. — [4] *A. Pth.* 20. 119.
[5] *B.* 14. 753.

alles Chlor an das Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird die Schale noch kurze Zeit über freiem Feuer erhitzt, und nach dem Erkalten der Schaleninhalt, bestehend aus Na_2CO_3, Pt, NaCl, C, in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert und nach dem Filtrieren das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Metall und der Kohlenstoff werden in die Platinschale zurückgebracht, und das Platin wird als Glührückstand bestimmt. Die Zahlen für Chlor fallen sehr genau aus, die des Platins lassen manchmal zu wünschen übrig, reichen aber vollkommen aus, um das Verhältnis von ihm zum Chlor in den Salzen genau erkennen zu lassen.

Nach Mylius und Förster[1] ist es nicht ausgeschlossen, dafs der Verlust an Metall, welchen man so häufig bei Platinbestimmungen der organischen Doppelsalze wahrnimmt, bisweilen darauf zurückzuführen ist, dafs sich flüchtiges Kohlenoxydplatinchlorid bildet; bei dem Erhitzen dieser Salze fehlt es ihm ja nicht an Gelegenheit, mit Kohlenoxyd und Chlor in Reaktion zu treten.

Quecksilbersalze.

Queksilbersalze finden ihre wichtigste Verwertung zur Reindarstellung von Basen der Pyridinreihe in Form von Doppelsalzen, während neutrale Quecksilbersalze selten dargestellt werden.

Man erhält z. B. essigsaures Quecksilberoxydul durch Verdunsten einer Lösung des Oxyduls in Essigsäure, oder infolge seiner Schwerlöslichkeit durch Zugabe der Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes zu essigsaurem Salz. Zum Oxydsalz kommt man durch Lösen von Quecksilberoxyd in Essigsäure.

Den Wert von Quecksilberdoppelsalzen zur Trennung der Basen der Pyridinreihe erkannte Ladenburg. Zu reinem Pyridin[2] kommt man mit ihrer Hilfe in folgender Art: Man löst 20 g zwischen 114 und 118° siedendes Pyridin des Handels in 100 g 10 prozentiger Salzsäure und versetzt mit einer Lösung von 135 g Quecksilberchlorid in 1 Liter heifsen Wassers. Beim Erkalten krystallisiert dann ein Doppelsalz von salzsaurem Pyridin und Quecksilberchlorid $C_5H_5N.HCl + 2HgCl_2$ aus, dessen Schmelzpunkt 176° durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser auf 178° erhöht werden kann. Durch Destillation mit Natronlauge wird aus ihm die Base wieder in Freiheit gesetzt, die nach dem Trocknen mit festem Kali nun bis zum letzten Tropfen konstant bei 114° siedet.

Heuser und Stöhr[3] beschreiben ein Doppelsalz des *αα*-Dimethyldipyridyls von der Formel $C_{12}H_{12}N_2.2HCl + 6HgCl_2$, also auch für Reindarstellung der Dipyridyle eignen sich diese Doppelsalze.

Das Metall bestimmt man in Quecksilbersalzen als Schwefelquecksilber.

Silbersalze.

Silbersalze stellt man nach den allgemeinen Methoden, also mittels Silberoxyds u. s. w. dar. In manchen Fällen verwendet man das Silbernitrat dazu besser in alkoholischer Lösung: es löst sich in 4 Teilen kochenden Alkohols.[4]

---

[1] *B.* 24. 2429. — [2] *Ann.* 274. 4. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 42. 437.
[4] Gmelin, Handbuch 3. 624.

Auch Silbersulfat ist für viele Umsetzungen sehr geeignet, löst sich aber erst in 87 Teilen Wasser.

Man kann auch wie beim Kupfer in ammoniakalischer Lösung arbeiten. So lösten E. Fischer und Ach[1] zur Darstellung des Silbersalzes des Chlortheophyllins 1 g desselben in 40 ccm Ammoniak, fügten eine Lösung von 2 g Silbernitrat und dann noch so viel starkes Ammoniak zu, bis der sehr voluminöse Niederschlag wieder gelöst war. Verjagt man jetzt das Ammoniak durch Erhitzen, so scheidet sich das Silbersalz in Nadeln ab.

Übrigens lösen auch manche Imide direkt Silberoxyd. Kocht man z. B. Succinimid[2] mit Wasser und ihm, so scheidet die Lösung beim Erkalten krystallisiertes Succinimidsilber $C_2H_4O_2NAg + H_2O$ aus.

Silbersalze fallen fast stets neutral und wasserfrei aus und sind deshalb zur Bestimmung der Wertigkeit von Säuren u. s. w. sehr verwendbar.

Während nach Mendelejeff[3] für das Silber charakteristisch ist, dafs es mit anorganischen Säuren weder basische noch saure Salze bildet, sind saure Salze mit organischen Säuren bekannt.

So ist von Thate[4] das neutrale $C_{16}H_{12}N_2O_6Ag_2$ und das saure $C_{16}H_{13}N_2O_7Ag$ azoxyorthophenoxylessigsaure Silber beschrieben worden, und Schmidt[5] konnte neutrales jervasaures Silber $C_7H_2Ag_2O_6$ darstellen, aber auch das saure Salz $C_7H_3AgO_6 + H_2O$ erhalten. Merkwürdig und abnorm zusammengesetzt ist nach Jeanrenaud[6] ein Silbersalz der Tetrahydrodioxyterephtalsäure, nämlich $C_6H_2(OAg)_2(COOAg)_2H_4 + 2\,H_2O$, und Claus und Kohlstock[7] erhielten neben dem Amarinsilber $C_{21}H_{17}N_2Ag$ auch das Diamarinsilbernitrat $(C_{21}H_{18}N_2)_2 . AgNO_3 + H_2O$ in grofsen krystallwasserhaltigen Krystallen, als sie eine alkoholisch wässerige Lösung von Amarin und Silbernitrat einige Wochen stehen liefsen. Eine ähnliche Doppelverbindung liefert das dimethylpyronsaure Silber, und die gleiche seltene Eigentümlichkeit kommt dem diphenylpyronkarbonsauren Silber zu, dessen Doppelsalz der Formel $(C_{18}H_{11}AgO_4)_2 + AgNO_3$[8] entspricht.

Schmiedeberg und Meyer[9] fanden, dafs das Silbersalz der Camphoglykuronsäure mit 3 Mol. Krystallwasser sich ausscheidet und nach der Formel $C_{16}H_{23}AgO_8 + 3\,H_2O$ zusammengesetzt ist, und Eckhardt[10] konstatierte im Silbersalz der Metachinaldinakrylsäure $C_{13}H_{10}NO_2Ag + 4\,H_2O$ sogar 4 Mol. desselben.

Es kann vorkommen, dafs sich, wenn man eine Säure in Form ihres Silbersalzes gereinigt hat, beim Gewinnen der Säure aus ihm mittels Schwefelwasserstoff das Schwefelsilber so fein abscheidet, dafs das Filtrat stets trübe bleibt. In solchem Falle verfährt man nach Fischer und Tiemann[11] so, dafs man das trübe Filtrat mit Zinkstaub schüttelt, welcher das Schwefelsilber momentan reduzieren wird, und dann von neuem Schwefelwasserstoff

[1] *B.* 28. 3140. — [2] *Ann. Suppl.* 7. 119.
[3] *Grundlagen der Chemie.* Petersburg 1891. S. 1092.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 29. 157. — [5] *Ar.* 1886. 521. — [6] *B.* 22. 1281.
[7] *B.* 18. 1849. — [8] *B.* 23. 3733. — [9] *Z.* 3. 433. — [10] *B.* 22. 276.
[11] *B.* 27. 143.

einleitet. Siehe auch die Abscheidung des Kupfers und Bleis als Schwefelmetalle.

Den Silbergehalt der Salze bestimmt man durch Glühen, wobei aber das Silber öfters ein wenig Kohle zurückhält. Silber, welches beim Glühen schwefelhaltiger Salze zurückbleibt, ist nach SALKOWSKI[1] stets schwefelhaltig, so lange man es nur auf dem Bunsenbrenner erhitzt. Glüht man es aber einige Minuten über dem Gebläse, so werden die Resultate völlig genau.

Strontiumsalze.

OSWALD[2] sättigte eine Lösung von Shikiminsäure mit Strontiumkarbonat, dampfte das Filtrat stark ein, und fällte durch Alkoholzusatz das Salz $(C_7H_9O_5)_2Sr + 2H_2O$ aus.

Das Strontium bestimmt man durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Strontiumsulfat $SrSO_4$.

Thalliumsalze.

Das Thalliumsalz der β-Chlorkrotonsäure[3] $(C_4H_4ClO_2)_2Th + H_2O$ erhält man durch Absättigen der Säure mit dem Karbonat. Das saure Thalliumsalz der Nitrosopyromekonsäure krystallisiert in Nadeln.

Man bestimmt das Thallium als Thalliumoxydul Tl_2O, in welches das Oxyd Tl_2O_3 bei stärkerem Erhitzen übergeht.

Uransalze.

Das milchsaure Uran $C_3H_5O_3.UO$ bildet gelbe leichtlösliche Krusten. Das β-Äthylpyridinchlorhydrat liefert mit Uranylchlorid ein Doppelsalz[4] in gelben Krystallen von der Formel $(C_7H_9N.HCl)_2U_2O_2Cl_2$.

Das Uran bestimmt man als Uranoxydul UO_2, welches beim Glühen aller anderen Uranoxyde im Wasserstoffstrom entsteht.

Wismutsalze.

Das Wismutsalz der Brenzweinsäure ist basisch, auch wenn man es durch Auflösen frisch gefällten Oxyds in der erwärmten Säurelösung darstellt.

KRAUT[5] hat ausführliche Untersuchungen über Jodwismutdoppelsalze angestellt, die man durch Zugabe einer Lösung von Jodwismutkalium zu den 2- bis 5prozentigen Lösungen der Basen in Form ihrer jodwasserstoffsauren Salze gewinnen kann. So sind Jodwismut-Methylamin, Jodwismut-Diäthylamidoessigsäureester, Jodwismut-Dimethylanilin u. s. w. dargestellt worden, aber die Beständigkeit dieser Verbindungen ist recht gering.

Zur Darstellung des Wismutoxyjodidpyrogallats verfährt man so:[6] In eine Lösung von 8,3 kg Jodkalium und 6,3 kg Pyrogallol in 150 Liter Wasser läſst man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 24 kg Wismut-

[1] *B.* 26. 2497. — [2] *Ar.* 1891. 106. — [3] *Z. Ch.* 1869. 272.
[4] *J. B.* 1881. 431. — [5] *Ann.* 210. 324. — [6] *D. R.-P.* 94287.

nitrat, 12 kg Natriumacetat und 48 kg 60prozentiger Essigsäure in 100 Liter Wasser einfliefsen. Durch leichtes Erwärmen unterstützt man die Bildung des Salzes, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn aus.

Während Doppelsalze des Wismutjodids mit organischen Basen in grofser Zahl bekannt sind und die Lösung von Wismutjodid in Jodkalium ja geradezu als Reagens für eine Reihe der letzteren dient, haben erst Hauser und Vanino[1] analoge Versuche mit Wismutchlorid angestellt. So erhielten sie Wismuttoluidinchlorid, $BiCl_3.3C_7H_7.NH_2.HCl$, sowohl mit p-Toluidin als mit o-Toluidin, durch Auflösen der Komponenten Wismuthoxyd und p-Toluidin in berechneten Mengen in alkoholischer Salzsäurelösung, Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol. Beide Salze krystallisieren gut.

Zur Bestimmung des Wismuts wird man Wismutsalze mehrmals mit Salpetersäure abrauchen, und schliefslich Glühen, worauf Wismutoxyd Bi_2O_3 hinterbleibt.

Zinksalze.

Zinksalze sowie Zinkdoppelsalze scheinen zur Reindarstellung mancher Säuren besonders geeignet zu sein.

So kamen Hell und Rempel[2] in folgender Art zur reinen Oxykorksäure: Die wässerige Lösung der sirupös erhaltenen Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und alsdann durch eine gesättigte Lösung von Zinksulfat gefällt. Das auf dem Saugfilter gesammelte Zinksalz wurde in einer Porzellanschale mit der erforderlichen Menge mäfsig konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, und die in der Zinksulfatlösung schwer lösliche und darin sich fein krystallinisch ausscheidende Oxykorksäure abgesaugt, getrocknet und aus Äther umkrystallisiert. Die gleiche Methode diente Bujard und Hell[3] zur Reinigung der Oxyazelainsäure.

Die Zinksalze isomerer Säuren zeigen oft charakteristische Unterschiede. Das der Gährungsmilchsäure krystallisiert z. B. mit $3H_2O$, das der Fleischmilchsäure mit $2H_2O$, das der Äthylenmilchsäure mit $4H_2O$, und ebenso ist ihre Löslichkeit in Wasser und in Alkohol eine ganz verschiedene.

Melikow[4] trennte geradezu die β- und γ-Chloroxybuttersäure durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Zinksalze in Wasser.

Auch seine Doppelsalze mögen manchmal in der Art, wie es Heintz bei der Äthylenmilchsäure gelungen, zur Reinigung von Säuren dienen können. Die Salze dieser Säure krystallisieren wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser nämlich kaum oder sehr schwer; als Heintz[5] aber den Vorrat an unreiner freier Säure in zwei Teile teilte, die eine Hälfte mit Kalk, die andere mit Zinkoxyd sättigte und die Lösungen zusammengab, fiel sogleich ein Teil des Doppelsalzes aus, während er den Rest durch Verdunsten der Mutterlauge erhielt. Das eventuell umkrystallisierte Salz befreite er durch Schwefelwasserstoff vom Zink, durch eine genau gewogene Menge Oxalsäure vom Kalk

---

[1] *B.* 33. 2271. — [2] *B.* 18. 871. — [3] *B.* 22. 70. — [4] *J. B.* 1885. 1350.
[5] *Ann.* 157. 294.

und kam so zu reiner Äthylenmilchsäure, die auf anderem Wege aus dem Ausgangsmaterial abzuscheiden nicht mehr möglich gewesen war.

Zur direkten Überführung von Basen in schwefelsaure Salze, die man in Form ihrer Chlorzinkdoppelsalze erhalten hat, mag ein im grofsen angewandtes Verfahren[1] manchmal auch im Laboratorium dienlich sein. Dort wird z. B. eine Lösung des salzsauren Zinkdoppelsalzes des Diamidokarbazols mit Natriumsulfat versetzt und dieser Zusatz veranlafst die Ausscheidung des schwer löslichen schwefelsauren Diamidokarbazols in Krystallen.

Man bestimmt das Zink als Zinkoxyd.

Zinnsalze.

Zinnsalze werden kaum direkt dargestellt. Zu Zinnchlorürdoppelsalzen kommt man oft unfreiwillig, indem sie aus Reduktionsgemischen mit Zinn und Salzsäure auskrystallisieren.

Während aber Zinnchlorürsalze sich nicht besonders brauchbar erweisen, liegen die Verhältnisse bei den Zinntetrachloriddoppelsalzen anders. Vielleicht verdienen sie eine weit öftere Heranziehung als ihnen gegenwärtig zu teil wird.

So kann das Zinntetrachlorid nach Hofmann[2] bei der Untersuchung flüchtiger Basen nicht selten mit Vorteil Verwendung finden. Er trennte so Koniin vom γ-Konicein, indem er die Mischung der Chlorhydrate beider Basen bis zur Krystallisation eindampfte und mit einer konzentrierten Lösung von Zinnchlorid versetzte, wobei ein Überschufs des letzteren sorgfältig zu vermeiden ist. Nach einigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von salzsaurem γ-Koniceinzinnchlorid, während das entsprechende Koniinsalz, welches nicht krystallisiert, sondern zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, in der Mutterlauge bleibt. Durch Umkrystallisieren u. s. w. kommt man schliefslich zum reinen γ-Konicein.

Hiortdahl[3] giebt an, dafs das Zinntetrachlorid mit salzsaurem p-Toluidin ein durch grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnetes Doppelsalz von der Formel $(C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2}\cdot HCl)_2SnCl_4$ liefert.

Einem Tripelsalz, nämlich dem Diazozinnzinkchlorid werden wir bei der Darstellung von Diazoverbindungen in versandfähiger Form begegnen.

Für die Analyse hat Hofmann das salzsaure γ-Koniceinzinnchlorid $2(C_{18}H_{15}N.HCl).SnCl_4$ in Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzinn nach dem Glühen an der Luft als Zinnoxyd gewogen. So wird man wohl auch sonst bei der Analyse der Zinnsalze verfahren.

---

[1] *D. R.-P.* 46438. — [2] *B.* 18. 115. — [3] *J. B.* 1882. 535.

Darstellung von Alkaloiden.

Das grofse Interesse, welches die Gewinnung der Alkaloide, jener oft nur in fast verschwindender Menge in Pflanzen oder Pflanzenteilen vorkommenden, nach Art eines Alkali sich verhaltenden Substanzen, mit ihrem häufig staunenswerthen Einflufs auf den tierischen und somit auch menschlichen Körper bietet, veranlafst uns hier ihre Darstellung gesondert zu behandeln, zumal es noch sehr viele nicht untersuchte Pflanzen giebt. Sie nach Art von Basen mittels Phosphorwolframsäure u. s. w. auszufällen, haben wir allerdings des Zusammenhanges halber bereits auf Seite 449 kennen gelernt.

Nachdem wir hier den zu ihrer Gewinnung nach den allmählich herausgebildeten Methoden im allgemeinen gangbaren Weg angegeben haben, werden wir an ihn einige Sonderdarstellungen reihen, die als Fingerzeig für schwierigere Fälle dienen können.

Wir werden sehen, wie fast alle Methoden zur Gewinnung von Alkaloiden von den zur Reindarstellung synthetisch gewonnener Basen, die wir im vorangehenden mit der genannten Ausnahme kennen gelernt haben, vielfach abweichen, und deshalb am besten getrennt von ihnen behandelt werden. Grund dieser Abweichungen ist, dafs in den Pflanzen neben den Alkaloiden Substanzen wie Zucker, Gerbstoffe u. s. w. vorkommen, auf die man bei synthetischen Basen nicht stöfst.

a) Allgemeine Methoden.

Die Darstellung der Alkaloide gestaltet sich am bequemsten bei denen, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Man schwemmt in diesem Falle das Rohmaterial in Wasser auf, setzt ihm Natronlauge, Ätzkalk oder, wenn es sich um leichtzersetzliche Alkaloide handelt, Magnesia zu, und destilliert dann einfach im Wasserdampfstrome, worüber das Nähere Seite 36 angegeben ist.

Für die weit geringere chemische Energie der Magnesia sei angeführt, dafs Harnstoff beim Kochen von Harnstofflösungen mit Kalk oder Natronlauge teilweise zersetzt wird, so dafs kohlensaures Ammoniak entweicht.

$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + H_2O = CO_2 + 2NH_3.$$

Nimmt man aber Magnesia an Stelle der genannten Alkalien, so tritt dieser Zerfall nicht ein, und er bleibt beliebig lange unverändert.

Dafs das Alkaloid enthaltende Destillat fängt man etwa in Salzsäure auf, und verdampft es hernach auf dem Wasserbade zur Trockne, worauf man den Rückstand mit Alkohol auszieht, in welchem die salzsauren Salze der Alkaloide löslich zu sein pflegen. Die Lösung des Salzes zersetzt man nach Zugabe von Wasser mit Kalihydrat, schüttelt meist mit Äther aus, trocknet diesen und rektifiziert den Rückstand im Wasserstoffstrome, oder unter vermindertem Druck u. s. w. Sehr häufig wird aber der Amylalkohol bei Alkaloidextraktionen (siehe Seite 13) dem Äther vorzuziehen sein.

Nicht flüchtige Alkaloide entzieht man dem feingepulverten Ausgangsmaterial durch Auskochen mit saurem Wasser. Manche Alkaloide fallen hernach

aus ihm auf Alkalizusatz aus; mit ihnen zugleich aber viele Verunreinigungen. Man trocknet zu ihrer Entfernung den Niederschlag, extrahiert ihn jetzt etwa mit Alkohol, entfärbt die Lösung, worauf nach starkem Eindampfen das Alkaloid auskrystallisiert.

Auch kann man das Rohmaterial direkt mit einem Alkali versetzen, und mit Äther schütteln, oder das Gemisch mit Alkohol zu extrahieren suchen. Den alkoholischen Extrakt wird man eindampfen, und diesen Rückstand mit saurem Wasser behandeln, wobei Harze u. s. w. zurückbleiben. Darauf verfährt man, wie wenn man das Material direkt mit saurem Wasser behandelt hätte.

Läfst sich das Alkaloid aus den Pflanzenteilen mit heifsem oder kaltem Wasser extrahieren, so wird man hernach den wässerigen Extrakt mit Bleiacetat oder basischem Bleiacetat (siehe Seite 91) fällen. Die mit den Alkaloiden verbundenen Säuren und vieles anderes fallen auf diesen Zusatz als Bleiverbindungen aus, während sich die Alkaloide im Filtrat an Essigsäure gebunden befinden müssen. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff entbleit, worauf man zur Krystallisation eindampft, und die erhaltenen Krystalle reinigt, oder aus ihnen durch Alkalizusatz das Alkaloid frei macht, und dieses zu reinigen sucht.

Manche Alkaloide lösen sich in überschüssigem Alkali, so Chinin in Ammoniakwasser, Morphium in den Lösungen der fixen Alkalien, was nicht zu übersehen ist, wenn man sie durch Alkali ausfällen will. Dieses kann aber ebenfalls zur Darstellung verwendbar sein, wie wir beim Paucin finden werden. Weiter wird man also in den Fällen, wo die mitgeteilten Methoden nicht zum Ziele führen, die Alkaloide mit Siliciumwolframsäure, Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure zu fällen suchen müssen, wenn man nicht an Stelle dieser von uns besprochenen und zumeist angewendeten Fällungsmittel andere Alkaloidreagentien[1] heranziehen will, von denen wir noch einige sehr brauchbare im folgenden kennen lernen. Die von uns hier nicht besonders behandelten Reagentien dienen mehr als Erkennungsmittel für Alkaloide als zu ihrer Darstellung. Sind mehrere Alkaloide in einem Pflanzenteile enthalten, im Opium sind bis jetzt 17 verschiedene nachgewiesen, so kompliziert das selbstverständlich hernach die Reindarstellung sehr. Wir lassen also nunmehr noch Mitteilungen, wie in speziellen Fällen verfahren worden ist, folgen.

b) Specielle Darstellungsweisen.

Beginnen wir mit der nicht gerade komplizierten Darstellung des Morphiums nach Merck.[2] Man dampft nach ihm einen kalt bereiteten wässerigen Opiumauszug bis zur Sirupsdicke ein, und versetzt ihn mit gepulvertem Natriumkarbonat. Was sich nach 24 stündigem Stehen ausgeschieden hat, wird auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, so lange dieses noch gefärbt abläuft. Alsdann wäscht man den Niederschlag mit kaltem 82 prozentigen Alkohol nach. Darauf trocknet man ihn, und extrahiert ihn mit

[1] Man findet eine recht vollständige Zusammenstellung derselben im „Neuen Handwörterbuch der Chemie“, Band V. Braunschweig 1890. Seite 1159—1162.

[2] *Ann.* 24. 46.

sehr verdünnter Essigsäure unter Vermeidung eines Überschusses derselben, am besten so, dafs man mit der Essigsäure portionsweise extrahiert, weil man so am sichersten das Mitlösen von Nebenalkaloiden vermeidet. Darauf schlägt man das Morphium aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung mittels Ammoniak nieder.

Morischima[1] verfuhr zur Gewinnung der Alkaloide aus der Zwiebel von Lycoris radiata Herb. folgender Art: Die Zwiebel wurde von ihren schwarzen Schalen befreit, zerschnitten an der Luft getrocknet, weiter zerkleinert und mit einer genügenden Menge von 80 prozentigem Alkohol übergossen und wochenlang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Diese Extraktion wurde einige Male mit neuen Mengen Alkohol wiederholt. Die Alkoholauszüge wurden sodann vereinigt, filtriert und der Alkohol abdestilliert. Es hinterblieb ein bräunliches, bitter schmeckendes, sauer reagierendes, von dunkelgrüner Fettschicht überzogenes sirupartiges Harz. Um aus diesem Extrakte die darin in grofser Quantität enthaltenen Kohlehydrate zu entfernen, wurde er mit einer reichlichen Menge von Kalkmilch versetzt, gut durchgerührt und nach einigem Stehen in kleineren Portionen in Glaskolben mit Alkohol gut durchgeschüttelt. Die Kalkverbindung der Kohlehydrate scheidet sich als dunkelbraune, klebrige an der Wand des Kolbens haftende Masse aus. Nach genügendem Auswaschen mit Alkohol wurde hierauf die Flüssigkeit in eine Schale filtriert, mit Essigsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbade unter Wasserzusatz bis zur Verjagung des Alkohols eingedampft. Der so gereinigte und auf eine kleine Menge reduzierte Extrakt diente nun nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Fette zur eigentlichen Gewinnung der Alkaloide.

Ihre Isolierung geschah in folgender Weise. Das zuletzt erhaltene flüssige Extrakt wurde wieder mit Kalkmilch alkalisch gemacht und mit Essigester ausgeschüttelt, welcher die Alkaloide leichter löst als der gewöhnliche Äther. Nach 4—5 maligem Ausschütteln war fast ihre ganze Menge vom Essigester aufgenommen, wovon man sich überzeugen konnte, wenn man die wässerige Lösung nach dem Entkalken und Ansäuern mit Kaliumquecksilberjodidlösung versetzte, das keine Fällung mehr gab. Hierauf wurde der das Alkaloid enthaltende Essigester mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt, und dieses nach der Verjagung des Essigesters mit Natriumkarbonat versetzt, wodurch das „Lykorin“ gefällt wurde.

Das rohe Alkaloid scheidet sich beim Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstabe als mehr oder weniger gefärbter Niederschlag aus. Es wurde durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, welche zur Darstellung des Sekasinins diente. Die Reinigung des Lykorins geschah wie folgt. Der gut mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in saurem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, und das Alkaloid aus ihr wieder mit Alkali gefällt. Dieses Verfahren mufs so oft wiederholt werden, bis die Lösung fast farblos ist. Zuletzt wird es dann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol völlig gereinigt.

Das Filtrat, welches nach der Ausfällung des rohen Lykorins mit Natriumkarbonat zurückbleibt, wurde direkt mit Äther ausgeschüttelt und der

---

[1] *A. Pth.* 40. 221.

letztere nach dem Waschen mit Wasser abdestilliert. In der Retorte bleibt eine leicht gelblich gefärbte, bitter schmeckende ölige Masse zurück, welche in heifsem Alkohol leicht löslich ist, und aus ihm krystallisiert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde so das zweite Alkaloid der Wurzel das Sekasinin rein erhalten. Die Mutterlauge von ihm wurde zur Trockne gedampft, und in ein Platindoppelsalz übergeführt, welches sich als das des Sekasinins erwies, so dafs weitere Alkaloide in der Zwiebel nicht vorkommen.

Zur Gewinnung des Paucins verfährt Merck[1] folgender Art. Die zu verarbeitenden Pauconnüsse werden mit Weingeist extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibende Rückstand wird sodann zur Entfernung von Öl u. s. w. mit Petroläther behandelt und der jetzige Rückstand in Wasser gelöst, worauf die erhaltene Lösung durch Filtration von den harzartigen Beimengungen befreit wird.

Als praktisch erfolglos erwies es sich, das Paucin aus seiner Lösung, die mit Alkaloidreagentien, wie Jodkaliumquecksilberjodid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure starke Alkaloidreaktion zeigt, in der Weise gewinnen zu wollen, dafs man die infolge des Vorhandenseins gröfserer Mengen von Pflanzensäuren saure Lösung stark alkalisch macht, und mit Äther, Chloroform, Petroläther u. s. w. ausschüttelt. Dies hat seinen Grund darin, dafs das Paucin in allen derartigen zum Ausschütteln brauchbaren Flüssigkeiten unlöslich, in Alkalien dagegen sehr leicht löslich ist.

Demgemäfs ist das Paucin aus seinen Lösungen nur so leicht zu gewinnen, dafs man die aus dem oben angegebenen Grunde saure Lösung (am besten mit Ammoniak) genau neutralisiert, und dann nur noch so viel Alkali zusetzt, als der vorhandenen Base entspricht. Sie scheidet sich alsdann in krystallinischem Zustande ab, so dafs sie jetzt durch Abfiltrieren gewonnen werden kann. Als salzsaures Salz wird sie nachher durch Umkrystallisieren gereinigt, ihre Formel ist $C_{27}H_{39}N_5O_5$. Um die zur Abscheidung des Paucins richtige Menge Alkali zuzusetzen, mufs man daher ein bestimmtes Teilvolumen der wässerigen Lösung mit einem bestimmten, sicher unzulänglichen Volumen einer titrierten Alkalilauge versetzen und das ausgeschiedene Paucin bestimmen. Hierauf macht man weitere Proben in gleicher Weise, indem man den Zusatz des Alkalis jedesmal erhöht. Auf diese Art wird ein Punkt gefunden, bei dem die Ausscheidung an Paucin ein Maximum erreicht.

Bis zum Jahre 1897 hat man Emetin, das Alkaloid der Ipecacuanhapflanze, vergeblich in chemisch reiner Form herzustellen gesucht. Man erhielt im besten Falle ein saures Chlorhydrat des Alkaloids, welches namentlich durch Cephalein verunreinigt war. Nie aber gewann man ein neutrales Präparat. Whiffen[2] hat dann gezeigt, dafs bromwasserstoffsaures Emetin gut auskrystallisiert, während bromwasserstoffsaures Cephalein nur mit grofser Schwierigkeit zum Krystallisieren zu bringen ist, und die anderen bromwasserstoffsauren Alkaloide, die neben diesen beiden im Pflanzenextrakte vorkommen, überhaupt nicht krystallisierbar sind. Darauf gründet er folgendes Darstellungsverfahren des Emetins.

---

[1] *D. R.-P.* 90068. — [2] *D. R.-P.* 99090.

Die feingepulverte Wurzel wird mit etwa 10 Prozent Kalk vermischt, das Gemisch mit Wasser angefeuchtet, und sodann mittels warmen Amylalkohols, Äthers oder eines geeigneten Kohlenwasserstoffes ausgezogen. Die filtrierte Lösung wird mit schwacher wässeriger Bromwasserstoffsäure versetzt, gut geschüttelt, die wässerige Lösung im Scheidetrichter vom Amylalkohol getrennt und so weit eingedampft, dafs beim folgenden Erkalten eine reichliche krystallinische Ausscheidung stattfindet.

Diese Krystalle sind bereits fast reines bromwasserstoffsaures Emetin, welches durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Tierkohlezusatz völlig gereinigt wird.

Wir kommen nunmehr zur Methode von Henriques,[1] der Alkaloide, speciell Cocain als Rhodanzinkdoppelsalze abzuscheiden empfiehlt. Er führt die Gewinnung von Alkaloiden mittels dieser unlöslichen Doppelsalze folgender Art aus. Er laugt z. B. Cocablätter mit Wasser aus und versetzt den möglichst konzentrierten Extrakt mit Rhodanzinklösung, bis keine weitere Fällung mehr eintritt. Nach dem Absitzen und Abhebern der überstehenden Lauge filtriert man den dicken Bodensatz, wäscht ihn mit der Fällungslauge aus und zersetzt ihn in der Kälte direkt mit einer Lösung von Natriumkarbonat. Das sich ausscheidende Gemisch der Alkaloide und des Zinkkarbonats wird filtriert, abgeprefst und bei mäfsiger Temperatur getrocknet; endlich werden die freien Alkaloide mit Benzol, Äther oder ähnlichen Lösungsmitteln extrahiert.

Auch kann man nach ihm das Verfahren derart ausgestalten, dafs man die von überschüssigen Mineralsäuren freie Lösung eines Cocainsalzes mit Rhodanzink oder einem Gemenge eines löslichen Rhodan- und Zinksalzes, beispielsweise mit Zinksulfat und Rhodankalium, beide in Wasser gelöst, versetzt. Es fällt dann ein voluminöses weifses Salz zu Boden, das sich leicht absetzt und nach der Formel $Zn(CNS)_2 + 2.C_{17}H_{21}NO_4.HCNS$ zusammengesetzt ist. Es ist in Wasser sehr wenig, leichter in Mineralsäuren löslich, dagegen in einer etwa 2—4 prozentigen Rhodanzinklösung so unlöslich, dafs selbst Cocainlösungen in einer Verdünnung von 1 zu 12 000 von diesem Gemisch noch gefällt werden.

Das in der Therapie der Herzerkrankungen eine so grofse Rolle spielende Infusum Digitalis, welches durch Auskochen von Digitalis hergestellt wird, und die Digitalisalkaloide enthält, erwies sich in seinen Wirkungen verschieden vom festen Digitalinum verum, welches der wirksame Bestandteil des Infusums sein sollte. Eines oder mehrere krystallisierte Alkaloide aus der Digitalis zu gewinnen, mit denen man zu sicheren therapeutischen Wirkungen zu kommen hoffen konnte, wollte sehr lange nicht gelingen, bis es Kiliani[2] 1895 endlich erreichte. Seine Art zu arbeiten ist allein für den speciellen Zweck der Gewinnung dieser Alkaloide brauchbar, und da ihre Wiedergabe infolge ihrer Kompliziertheit sehr viel Raum beanspruchen würde, sei nur auf diese vorzügliche Arbeit auf dem Gebiete der Alkaloiddarstellung hingewiesen.

---

[1] *D. R.-P.* 77437. — [2] *Ar.* 1895. 311 und 1896. 481.

Wir finden im vorangehenden Näheres über folgende Körper:

Diazotieren.

Diazotieren aromatischer Amidokörper.
a) mittels salpetriger Säure.
b) mittels Natriumnitrit in saurer Lösung.
Verhalten von nitrierten Aminen, Diaminen und Benzidin.
Darstellung fester Diazosalze.
Diazotieren mittels Amylnitrit.
Oxalsaure, Sulfosaure, Nitrosulfosaure Diazosalze.
Diazotieren in Gegenwart von überschüssiger Säure.
Disulfosaure Diazosalze.
Diazodoppelsalze.
Diazotieren mit in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem salpetrigsaurem Gas.
Diazotieren aliphatischer Amidokörper.

Die Diazokörper würden infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit an sich kein grofses Interesse bieten. Doch verläuft ihre Zersetzlichkeit namentlich in der aromatischen Reihe unter genau bekannten und leicht einzuhaltenden Bedingungen in ganz bestimmten Richtungen. Daher sind Diazokörper, wie wir in den vorangehenden Kapiteln erfahren haben, vorzügliche Zwischenstadien zum Ersatz der Amidogruppe (und damit der Nitrogruppe) durch Halogene. Aber mit ihrer Hilfe kann man z. B. die Amidogruppe auch durch Hydroxyl ersetzen. Dazu braucht man nur ihre Lösung zu kochen. Auf diesem Wege verwandelt sich Anilin über den Diazokörper weg nach folgender Gleichung in Phenol

$$C_6H_5-N{=}N.Cl + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + HCl.$$

Bei dieser Reaktion pflegen die Ausbeuten an den zu erwartenden Phenolen zu wünschen übrig zu lassen. Vielleicht ist der Grund in der sich gleichzeitig bildenden Salzsäure zu suchen, die kondensierend wirken, und so zur Entstehung komplizierter Nebenprodukte Veranlassung geben mag. Wäre es da zur Verbesserung der Ausbeute nicht vielleicht angebracht, der Flüssigkeit vor dem Aufkochen eine genügende Menge Marmor zuzusetzen, um die Wirkung der Salzsäure aus dem Verlauf des Prozesses auszuschalten, oder sie statt mit Wasser mit Boraxlösung zu kochen?

Kocht man Diazokörper mit Alkohol, so erhält man den zugehörigen Kohlenwasserstoff zurück, während der Alkohol in Aldehyd übergeht:

$$C_6H_5-N{=}N.HSO_4 + CH_3-CH_2.OH = C_6H_6 + N_2 + H_2SO_4 + CH_3-CHO.$$

Diese so bekannte Umsetzung ist aber in komplizierteren Fällen, wie sich leicht voraussehen läfst, nicht gerade gut anwendbar. Vielleicht geht man auch bei ihr besser von der salzsauren Verbindung aus, und wendet Marmor an. Deswegen sei hier gleich die Art und Weise angefügt, wie E. Fischer und Jennings das Rosanilin in Form seines salzsauren Salzes

$$HO-C\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases} \text{ in Triphenylkarbinol } HO-C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$$

überführten, also dessen drei Amidogruppen durch Wasserstoff ersetzten.

20 g fein gepulvertes Parafuchsin wurden mit 500 ccm absolutem Alkohol und 30 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 (5 Mol.) gekocht, bis sie grösstenteils gelöst waren. Die gut gekühlte Flüssigkeit wurde allmählich mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumnitrit (3 Mol.) versetzt. Sie färbt sich erst blau, dann grün und schliesslich rotbraun. Damit ist die Diazotierung beendet. Gleichzeitig aber hat sich infolge eines unbekannten sekundären Vorganges ein dunkler Niederschlag gebildet. Man fügt nun 2—3 g fein gepulvertes Kupfer, das nach Gattermann (siehe Seite 360) hergestellt ist, in der Kälte zu. Sofort beginnt Stickstoffentwickelung. Nach einer Stunde etwa ist sie beendigt, worauf man die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade zuletzt unter Zusatz von Wasser zur Verjagung des Alkohols verdampft, und das erhaltene Öl mit Äther aufnimmt. Diese Lösung wird wiederholt mit verdünnter Salzsäure sorgfältig geschüttelt, um alle Kupferverbindungen daraus zu entfernen. Sie hinterläfst schliesslich ein dickes Öl, das man in Benzol löst. Auf Zusatz von Ligroin fällt zuerst ein Harz. Dessen Filtrat liefert schliesslich Krystalle von Triphenylkarbinol. Ausbeute 5 %.

Als dritte Umsetzung sei angeführt, dafs, wenn man Diazosalze mit xanthogensaurem Kalium kocht, man den Xanthogensäureester eines Thiophenols erhält, aus dem man mittels alkoholischen Kalis das Thiophenol in Freiheit setzen kann

$$C_6H_5-N{=}N.Cl + S{=}C{<}{SK \atop O.C_2H_5} = S{=}C{<}{S.C_6H_5 \atop O.C_2H_5} + N_2 + KCl.$$

Grund zur Anführung gerade dieser letzten Reaktion ist für uns, dafs wir im Abschnitt „Oxydation“ ein Verfahren kennen lernen werden, welches mit Hilfe dieser Zwischenreaktion eine Unzahl sonst kaum zugänglicher Sulfosäuren darzustellen gestattet. Zu diesem so wertvollen Verfahren haben wir zu bemerken, dafs man es nur in den Fällen anwenden wird, wo die betreffenden Sulfosäuren schwer zugänglich, also nicht durch direktes Sulfieren erhaltbar sind. Ist letzteres nämlich möglich, so kann man ihr Chlorid mittels Zinkstaub und Schwefelsäure aufserordentlich leicht zur Thioverbindung reduzieren, worüber wir das Genaue im Abschnitt „Reduzieren“ finden, so dafs für diese Merkaptane also eine noch bequemere Darstellungsweise als die über die Diazoverbindung zur Verfügung steht. Immer wieder sehen wir, dafs, wenn auch eine vorzügliche Methode zur Darstellung eines Körpers vorliegt, dennoch nötig ist, seine Darstellungsmöglichkeit auch unter anderen Voraussetzungen im Auge zu behalten.

Die neuerdings gefundene Umsetzung der Diazosalze in Phenollösung finden wir weiterhin.

Unsere genauen Kenntnisse von Diazokörpern stammen zum Teil auch von dem grofsen Interesse her, das die Technik an ihnen nimmt. Denn sie werden dort nicht nur für die Darstellung von Zwischenprodukten an sich gebraucht, sondern diese Zwischenprodukte geben auch bei entsprechenden Kuppelungen direkt Farbstoffe.

Nun ist es oft sehr wünschenswert, diese so leicht eintretenden Kuppelungen sich in den Färbereien auf der Faser vollziehen zu lassen, und so hat man sich seit langem bemüht, die so zersetzlichen und im festen Zustand

höchst explosiven Diazoverbindungen trotzdem in feste, nicht explosive und damit in versandfähige Form zu bringen. Auch diese Frage ist jetzt vollständig gelöst. Wir werden die Art und Weise, wie das im Laufe einiger Jahre, nachdem erst einmal das Bedürfnis hierfür aufgetaucht war, erreicht worden ist, als lehrreiches Beispiel für zielbewufstes Arbeiten zum Schlufs des Kapitels im Zusammenhang besprechen.

Die Übersicht über die verschiedenen Diazotierverfahren soll in der Weise erzielt werden, dafs wir in einem ersten Teil nur das Diazotieren aromatischer Amidokörper betrachten und dabei zuerst die älteren Methoden bringen, welche sich der Einwirkung der salpetrigen Säure auf in Wasser gelöste Amidosalze bedienen, und an diese die jetzt fast ausschliefslich für die Darstellung von Diazokörpern in Lösung verwendeten anschliefsen, die sich des Natriumnitrits in Gegenwart von Säuren bedienen. Darauf sollen seltenere Arten der Diazotierung folgen.

Dann sollen die Fälle in Betracht gezogen werden, wo neben der Amidogruppe am Ringe eine oder mehrere Nitrogruppen vorhanden sind, und hieran sich die Lösung der Aufgabe schliefsen, von zwei am Ringe in der Parastellung vorhandenen Amidogruppen nur die eine zu diazotieren. Es folgen sodann die Methoden zur Gewinnung von Diazosalzen in festem Zustande, wo wir nochmals sehr genaue Angaben über das Diazotieren an sich finden. Hier lernen wir die Verwendung des Amylnitrits für diesen Zweck kennen, und sehen die salpetrige Säure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wieder neuerdings an Stelle des Natriumnitrits zu technischer Bedeutung gelangen.

In einem zweiten Teil soll dann das Diazotieren aliphatischer Amidokörper, bezw. der direkte Ersatz ihrer Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe mittels salpetriger Säure in Betracht gezogen werden.

Diazotieren aromatischer Körper.

Das Diazotieren beruht bekanntlich auf Einwirkung der salpetrigen Säure auf Salze von Amidokörpern, indem hierbei drei Wasserstoffatome, nämlich die beiden Amidowasserstoffatome und ein Wasserstoffatom der betreffenden Säure durch das dreiwertige Stickstoffatom der salpetrigen Säure ersetzt werden. Ihr weiterer Bestandteil O_2H tritt gleichzeitig mit den erwähnten drei Wasserstoffatomen zu $2\,H_2O$ zusammen. Man pflegt die Gleichung, um sie möglichst übersichtlich zu gestalten, z. B. für das salzsaure Anilin so zu schreiben:

$$\begin{matrix} C_6H_5N{=} & \boxed{H_2\,.\,H} & {-}Cl \\ +\,N & \boxed{O_2H} & \end{matrix} = C_6H_5N{\equiv}N{-}Cl + 2\,H_2O\,.$$

Das salzsaure Anilin geht also hierbei in salzsaures Diazobenzol über.

Wäre nun salpetrige Säure ein leicht zugängliches und sicher immer von gleicher Zusammensetzung erhältliches Gas, was bekanntlich nicht der Fall ist, so würde man wohl bei dem Arbeiten mit ihr geblieben sein.

Man bereitet salpetrigsaures Gas durch Erwärmen von ca. 50 prozentiger Salpetersäure mit Arsentrioxyd auf dem Wasserbade, eine Methode, die es in ruhigem Strome liefert. Nimmt man an Stelle der arsenigen Säure Stärke,

so erhält man im Gegensatz hierzu einen nur kurze Zeit anhaltenden sehr heftigen Gasstrom von ihr. Auch kann man die gasförmige Säure aus salpetrigsaurem Natrium und verdünnter Schwefelsäure entwickeln.

Über die genaue Zusammensetzung der auf einem dieser Wege erhaltenen Gase ist man sich bekanntlich nicht klar und wahrscheinlich wird nur unter gleichen Arbeitsbedingungen ein gleich zusammengesetztes Gasgemisch erhalten. Sicher ist jetzt, dafs N_2O_3, also das Anhydrid der salpetrigen Säure, als Gas nicht existiert, also auch in diesem Gasgemisch nicht vorkommen kann, wie aus der grofsen Arbeit von LUNGE[1] hervorgeht. Für die abweichende Wirkung der Gase je nach ihrer Darstellung seien die Beobachtungen SILBERSTEINS[2] angeführt, aus denen folgt, dafs man, wenn man in Tribromanilin, welches in Alkohol halb gelöst halb suspendiert ist, unter Abkühlung salpetrige Säure, welche durch Erwärmen von Arsentrioxyd mit Salpetersäure entwickelt wird, im raschen Strome einleitet, der Hauptsache nach salpetersaures Tribromdiazobenzol erhält. Leitet man dagegen salpetrige Säure, die sich ohne Erwärmen des Gemisches von arseniger und Salpetersäure entwickelt, im langsamen Strome ein, so bildet sich, indem der gröfste Teil des Tribromanilins selbst bei lange fortgesetztem Einleiten unangegriffen bleibt, Hexabromdiazoamidobenzol.

Einen Überschufs an eingeleiteter Säure erkennt man nach BARTH[3] daran, dafs vorgelegtes Barytwasser deutlich getrübt wird.

Wir haben jetzt, bevor wir das Diazotieren als solches besprechen, auf zwei Dinge hinzuweisen.

Zum Diazotieren verwendet man doch die Lösung der Salze von Amidokörpern, zumeist ihrer salzsauren Salze. Zu diesen kommt man sehr oft direkt durch Reduktion der entsprechenden Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure, ohne also die Amidokörper erst isolieren zu müssen. Das in solchen Lösungen vorhandene Zinnchlorür macht aber ihre direkte Diazotierung unmöglich, weil das Zinnchlorür auf die salpetrige Säure wirkt. Die Entfernung des Zinns mittels Schwefelwasserstoff aus einer solchen Lösung ist stets eine zeitraubende, unbequeme Aufgabe. Will man aber die durch die Reduktion erhaltene salzsaure Lösung trotzdem sogleich weiter diazotieren, so kann man das Ausfällen des Zinns mittels Schwefelwasserstoffs dadurch umgehen, dafs man Zink in die Lösung giebt, welches das Zinn metallisch ausscheidet. Da das hernach an Stelle des Zinnchlorürs vorhandene Chlorzink auf salpetrige Säure nicht wirken kann, weil das Zink keine verschiedenen Oxydationsstufen bildet, kann das in der auf diesem Wege entzinnten Lösung enthaltene salzsaure Salz jetzt ohne weiteres in ihr diazotiert werden. Im Kapitel „Reduktion“ kommen wir auf den Gegenstand nochmals zurück.

Weiter haben wir hier auf eine allgemeine Eigenschaft der Diazokörper einzugehen, nämlich auf ihre von HIRSCH aufgefundene, noch nicht in die Lehrbücher übergegangene Eigentümlichkeit, sich aus wässerigen Lösungen mit Phenol ausschütteln zu lassen, in diesem ziemlich beständig zu sein, und in ihm gleich in bestimmter Richtung weiter verarbeitet werden zu können. Man kann vielleicht das Phenol durch Kresol (Methylphenol) u. s. w.

[1] *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7. 209. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 27. 101.
[3] *M. Ch.* 1. 882.

ersetzen. Das Weiterverarbeiten der Lösung müssen wir hier auch gleich angeben, da das Wertvolle an dem Auffinden dieses Allgemeinverhaltens der Diazokörper doch nur der Erfolg dieser Weiterverarbeitung ist.

Wie also Hirsch[1] angegeben hat, lösen sich, wenn die wässerigen Lösungen von salzsaurem Diazobenzol, Diazotoluol, Diazonaphtalin und anderen aromatischen Diazoverbindungen mit Phenol durchgeschüttelt werden, die Diazosalze in dem Phenol auf. Die dadurch erhaltenen Lösungen sind bei niedriger Temperatur ziemlich beständig und halten sich mehrere Tage fast unzersetzt. Bei höherer Temperatur indessen zerfallen sie unter stürmischer Stickstoffentwickelung in ganz bestimmter Richtung. Nach ihm ist in diesen Lösungen eine lose Verbindung zwischen dem Diazokörper und dem Phenol von der Formel

$$C_6H_5-N=N-O.C_6H_5$$

anzunehmen, wonach sich das Phenol ihnen gegenüber nach Art einer Säure verhält. Wird das durch Ausschütteln erhaltene Gemenge hernach durch fraktionierte Destillation getrennt, so erhält man den Überschufs des angewendeten Phenols zurück, daneben — beispielsweise beim Diazobenzol — die isomeren Verbindungen: Phenyläther $C_6H_5.O.C_6H_5$, Oxydiphenyl $C_6H_5.C_6H_4.OH$ und in geringer Menge den gemischten Äther $C_6H_5.C_6H_4.O.C_6H_5$. Die Homologen des Anilins verhalten sich, wenn sie auf diese Art weiterverarbeitet werden, durchaus ähnlich.

Hoffmeister[2] hat nun bereits den Phenyläther $C_6H_5.O.C_6H_5$ durch Zersetzen einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Diazobenzol bei Gegenwart von Phenol oder durch Zersetzen eines Gemisches von Phenol und festem schwefelsauren Diazobenzol 20 Jahre früher erhalten, aber seine Ausbeuten waren immer äufserst gering, und der Äther, den auch andere auf anderen Wegen dargestellt haben, blieb ein schlecht zugängliches Präparat.

Hirsch ist nun zu technisch brauchbaren Ausbeuten gelangt, indem er abweichend von Hoffmeister erstens das Wasser, wie er sagt, bei der Reaktion ausschliefst, weil es selbstverständlich das Diazobenzol wesentlich zu Phenol zersetzt, und zweitens auch die Schwefelsäure ausschliefst, welche die Bildung von Harzen, von Phenolsulfosäure und selbst von Benzolsulfosäure bewirkt. (Zum völligen Ausschliefsen des Wassers wäre es wohl nötig, die Phenollösung zu trocknen, worüber jedoch nichts mitgeteilt wird.)

Er versetzt z. B. eine Lösung von 10 kg Anilin in 100 Liter Wasser und 30 kg Salzsäure mit 7,5 kg Nitrit in 15 Liter Wasser, und schüttelt die erhaltenen Diazoverbindungen mit Phenol aus. Die Phenollösung wird abgezogen, und das Ausschütteln dreimal mit je 10 kg Phenol wiederholt. Die vereinigten Auszüge werden in kleinen Portionen in einem geräumigen, mit Kühler versehenen Gefäfse durch Erwärmen zersetzt. Man zieht auch das bei der Zersetzung gebildete Wasser ab und destilliert. Bei 200° geht das unverbrauchte Phenol über, von 200—350° destillieren die Produkte der Reaktion. Sie werden mit 30 kg Toluol gemischt und die warme Toluollösung wird mehrmals mit warmer, ca. 5 prozentiger Natronlauge geschüttelt, bis alle in Natronlauge löslichen Körper entfernt sind. Der Toluolzusatz erleichtert die Trennung der Schichten. Bei der nun folgenden Fraktionierung

---

[1] *D. R.-P.* 58001. — [2] *B.* 3. 748.

wird zunächst das Toluol wiedergewonnen, zwischen 240 und 290° geht der Phenoläther

$$C_6H_5—O—C_6H_5$$

über, der nach einmaliger Rektifikation bei 255—258° siedet.

Die in Natronlauge löslichen Teile werden mit Salzsäure gefällt, und durch Destillation oder Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Es wird p-Oxydiphenyl

$$C_6H_5—C_6H_4OH$$

erhalten.

In der Mutterlauge findet sich o-Oxydiphenyl

$$C_6H_5—C_6H_4(OH) .$$

Hirsch hat so auch Phenyl-o-tolyläther, Phenyl-α-naphtyläther u. s. w. dargestellt. Die durch Ausschütteln leicht gewinnbaren Phenollösungen der Diazokörper ermöglichen also in der aromatischen Reihe die Darstellung von Äthern und gemischten Äthern aller Art, für die hier die bequem zugänglichen Amide das Ausgangsmaterial sind.

Über sonstige Verwertbarkeit dieser Phenollösungen ist bisher nichts bekannt.

Salpetrige Säure.

Piria[1] ist als der erste mit Hilfe von salpetriger Säure zu wertvollen Umsetzungen gekommen, indem er mit ihrer Hilfe die Asparaginsäure in salpetersaurer Lösung in Äpfelsäure (siehe weiterhin Näheres über den Verlauf der Umsetzung)

$$\underset{\text{Asparaginsäure}}{\begin{matrix} CH{<}^{NH_2}_{COOH} \\ | \\ CH_2—COOH \end{matrix}} + NO_2H = \underset{\text{Äpfelsäure}}{\begin{matrix} CH{<}^{OH}_{COOH} \\ | \\ CH_2—COOH \end{matrix}} + N_2 + H_2O$$

übergeführt hat. Nach ihm hat namentlich Strecker[2] aus vielen Amiden auf diesem Wege die entsprechenden Oxyverbindungen erhalten. Hat man die „Piriasche Reaktion“ mit weit empfindlicheren als den genannten Substanzen auszuführen, so wird man, wie es Kalischer[3] etwa 40 Jahre später that, verfahren. Dieser versetzte 2,53 g salzsaures Diamidoaceton in wässeriger Lösung mit 4,62 g in Wasser sehr fein aufgeschlemmtem Silbernitrit. Von dem sich sofort ausscheidenden Chlorsilber filtriert man ab. Alsdann beginnt eine lebhafte Stickstoffentwickelung, und man thut gut, von jetzt ab die sich stark erhitzende Flüssigkeit zu kühlen. Nachdem durch gelindes Er-

---

[1] *Ann.* 68. 349. — [2] *Ann.* 68. 54.
[3] *B.* 28. 1522.

wärmen auf dem Wasserbade die Reaktion schliefslich beendet ist, hat man Dioxyaceton

$$CO<\begin{matrix}CH_2.NH_2\\CH_2.NH_2\end{matrix} + 2NO_2H = CO<\begin{matrix}CH_2.OH\\CH_2.OH\end{matrix} + 2N_2 + 2H_2O$$

in der Lösung.

Ganahl[1] hat aber, wie Chiozza mitteilt, als erster bei Einwirkung von salpetrigsaurem Gas auf Naphtylamin die Bildung eines Körpers beobachtet, welcher an Stickstoff reicher als das Ausgangsmaterial ist, also in die Reihe der Diazokörper gehört. Griess[2] gelangte dann bei Einwirkung des Gases auf in Salpetersäure gelöstes m-Dinitro-o-Amidophenol (Pikraminsäure) zu einem Produkt, welchem er in Rücksicht darauf, dafs es vollständig den Typus des Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigentümlichen Form, in welcher die Hälfte des Stickstoffs in ihm enthalten ist, in Ermangelung eines besseren den Namen Diazodinitrophenol gab

$$C_6H_2(OH)(NO_2)_2(NH_2.HNO_3) + HNO_2 = C_6H_2(OH)(NO_2)_2(N{=}N.NO_3) + 2H_2O.$$

Griess ist als der wahre Entdecker der Diazoverbindungen zu betrachten, weil von ihm erst ihre Brauchbarkeit als Durchgangsstadium zu anderen Verbindungen, also ihre grofse Reaktionsfähigkeit erkannt wurde. Sehr bald fand er,[3] dafs man sowohl in alkoholischer wie in ätherischer salpetersaurer Lösung arbeiten kann, dafs aber niedrige Temperatur ein Haupterfordernis beim Diazotieren ist, und dafs die Einwirkung auf freie Amidogruppen anders, als wenn sie an Säure gebunden sind, verläuft.

Läfst man auf eine kalte alkoholische Lösung von Amidobenzoesäure salpetrigsaures Gas wirken, so bildet sich Diazoamidobenzoesäure. Setzt man jedoch die Amidobenzoesäure, in kalter wässeriger oder alkoholischer Salpetersäure gelöst,

$$C_6H_4(COOH)(NH_2.NO_3H) + NO_2H = C_6H_4(COOH)(N{=}N.NO_3) + 2H_2O,$$

der Einwirkung des salpetrigsauren Gases aus, so scheidet sich bei Anwendung einer konzentrierten Lösung sehr bald Salpetersäure-Diazobenzoesäure ab.

Zur Darstellung des salpetersauren Diazobenzols[4] liefs er salpetrigsaures Gas auf salpetersaures Anilin

$$\begin{matrix}C_6H_5.N\,H_2.H\,NO_3\\+\,N\,O_2H\end{matrix} = C_6H_5.N{=}N.NO_3 + 2H_2O$$

einwirken, welches mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Wasser

[1] *Ann.* 99. 240. — [2] *Ann.* 113. 207. — [3] *Ann.* 120. 126. — [4] *Ann.* 137. 41.

übergossen war, wobei er dafür sorgte, dafs die Temperatur nicht über 30° stieg. Sobald Kalilauge aus einer Probe kein Anilin mehr abschied, wurde die Reaktion als beendigt angesehen und die filtrierte wässerige Lösung des Produkts mit dem dreifachen Volum starken Alkohols versetzt. Nach Zugabe von etwas Äther schied sich die neue Verbindung alsdann fast vollständig im krystallisierten Zustande ab. Auch stellte er[1] schon 1867 die erste der nun für die Herstellung der substantiven Farbstoffe so wichtig gewordenen Tetrazoverbindungen dar, indem er eine wässerige Lösung von salpetersaurem Benzidin

$$NO_3H.NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2.NO_3H + 2NO_2H = NO_3.N{=}N-C_6H_4-C_6H_4-N{=}N.NO_3 + 4H_2O$$

mit salpetriger Säure behandelte; die von etwas brauner Materie abfiltrierte Lösung lieferte nach Zusatz von Alkohol und Äther krystallisiertes Tetrazodiphenylnitrat.

Solche alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen mufs man, wie er mitteilt, ehe man sie zum Zwecke der Wiedergewinnung des Äthers der Destillation auf dem Wasserbade unterwirft, mit etwas Wasser schütteln, um etwa in ihnen vorhandene Krystalle in Auflösung zu bringen. Die Unterlassung dieser Vorsichtsmafsregel kann zu den gefährlichsten Explosionen Veranlassung geben.

Sind Diazoverbindungen schon unter diesen Bedingungen gefährlich, so ist vor ihrer Darstellung in fester Form, wenn sie nicht gleichzeitig passend mit anderen Substanzen gemischt werden, worüber wir das Nähere weiterhin finden, nicht genug zu warnen. Mancher unvorsichtige Anfänger ist durch eine bei diesem Arbeiten von ihm herbeigeführte Explosion um sein Gehör, Teile seiner das Präparat umrührenden Hand u. s. w. gekommen. Diazobenzolnitrat z. B. explodiert schon bei gelindem Erhitzen heftiger als Knallquecksilber.[2]

Heinzelmann[3] leitete durch eine salzsaure alkoholische Lösung von krystallisierter Anilindisulfosäure in starkem Alkohol salpetrigsaures Gas und fällte die Lösung mit Äther. Die anfangs ölige Abscheidung erstarrte beim Stehen über Schwefelsäure zu Krystallen der Diazobenzoldisulfosäure.

Schmitt[4] diazotierte salzsaures Amidophenol in der Art, dafs er es mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt war, übergofs, indem er gleichzeitig mit Eiswasser kühlte. Als er hierauf zu der so erhaltenen Flüssigkeit viel Äther setzte, erstarrte das Ganze sehr bald durch die Menge des auskrystallisierenden salzsauren Diazophenols.

Manche Diazoderivate sind auch schon in absolutem Alkohol allein unlöslich. So erhielt Ascher,[5] als er in diesem Mittel salzsaure Amidotoluolsulfosäure suspendierte, nach dem Einleiten der salpetrigen Säure sogleich

---

[1] *J. pr. Ch.* 101. 91. — [2] Berthelot, *B. Par.* 37. 85. — [3] *Ann.* 188. 174.
[4] *B.* 1. 67. — [5] *Ann.* 161. 8 und 172. 235.

einen Brei von krystallisierter Diazotoluolsulfosäure. Nach MOHR[1] vermag aber Alkohol manchmal die Diazotierung zu verhindern. Er fand nämlich, dafs die p-Diazobenzilsulfosäure nicht entsteht, wenn man zu der mit absolutem Alkohol übergossenen salzsauren Amidosäure salpetrige Säure leitet, dafs sie aber erhalten wird, wenn man das Agens auf die mit Wasser übergossene Säure in Gegenwart von Salzsäure wirken läfst, worauf man sie aus der wässerigen Lösung durch Alkohol fällen kann.

Andere Diazoverbindungen wieder lassen sich aus ihrer wässerigen Lösung nicht einmal durch Eingiefsen in Äther-Alkohol gewinnen. Sie können aber dann in einzelnen Fällen durch Zusatz von Salzsäure teils als freie Diazoverbindung, teils als Salze abgeschieden werden.

So teilt KOLLREPP[2] mit, dafs, als er Chloramidophenolsulfosäure in eiskaltem Wasser suspendierte und salpetrige Säure durchleitete, nach kurzer Zeit eine klare Lösung entstanden war, aus der aber selbst beim Eingiefsen in Äther-Alkohol nichts ausfiel; als er jedoch gasförmige Salzsäure einleitete, erhielt er Krystalle, welche sich als Chlordiazophenolsulfosäure erwiesen, die sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren liefs.

Natriumnitrit.

Man kann also, wie wir gesehen haben, mittels salpetriger Säure bezw. mit den Gasgemischen, welche sich wie sie verhalten, Diazoverbindungen aus Lösungen von Amidosalzen sehr wohl darstellen. Aber sie wären gewifs nie zur gegenwärtigen grofsen Bedeutung gelangt, wenn kein besserer Weg zu ihrer Darstellung gefunden worden wäre. Denn das Arbeiten nach dieser Methode, wenn es auch bei manchen Gelegenheiten für Laboratoriumszwecke das geeignetste bleiben wird, wird immer ziemlich unerfreulich sein, zumal von einer quantitativen Verwendung der salpetrigen Säure im allgemeinen nicht die Rede sein kann.

Diese hat erst MARTIUS ermöglicht, indem er das Diazotieren dahin abänderte, dafs er nicht mehr in die Lösung salpetrigsaures Gas leitet, sondern zur genügend angesäuerten Lösung des Amidosalzes die berechnete Menge einer Lösung von **Natriumnitrit** fliefsen läfst. Hierdurch kommt die salpetrige Säure quantitativ in statu nascendi zur Anwendung und Wirkung, und hierdurch erst ist das Diazotieren zu einer der leicht ausführbarsten Operationen geworden. Das Natriumnitrit des Handels pflegt 98 $^0/_0$ $NaNO_2$ zu enthalten.

Indem man sich eine zehnprozentige Lösung desselben vorrätig hält, ist es mühelos, die zur Diazotierung nötige Menge von ihm abzumessen.

In folgender ebenso präzisen wie klaren Weise teilt FRIEDLÄNDER[3] über das Verfahren, sowie das Verhalten der Substanzen dabei folgendes mit: Aromatische primäre Aminbasen, wie Anilin, Xylidin u. s. w., deren Salze in Wasser leicht löslich sind, werden in saurer Lösung durch Zugabe der molekularen Menge von in Wasser gelöstem Natriumnitrit fast momentan diazotiert. Schwer lösliche Salze, wie Benzidinsulfat, erfordern eine mehrstündige Einwirkungsdauer; das gleiche gilt von den in Wasser meist sehr schwer löslichen

---

[1] *Ann.* 221. 220. — [2] *Ann.* 234. 29.
[3] *Fortschritte der Teerfabrikation*, I. 542.

Amidosulfosäuren, wie Sulfanilsäure, Naphtionsäure. Behufs feinerer Verteilung im Wasser werden diese stets aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden und dann direkt der Einwirkung der molekularen Menge von Natriumnitrit bei Gegenwart von 1 Mol. Salzsäure ausgesetzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ist auch hier die Umsetzung eine vollständige und quantitative.

Im allgemeinen thut man gut, in sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten. Man giebt in sie, um die Temperatur niedrig zu halten, am besten geradezu Eisstücke.

So kommt man z. B. zum Tetrazostilbenchlorid,[1] indem man 28,3 kg salzsaures Diamidostilben in 5000 Liter Wasser löst, mit 24 kg Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliefsenlassen einer Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit in 200 Liter Wasser tetrazotiert.

Fischer und Kuzel[2] lösten z. B. in der Wärme 10 Teile Amidozimtsäure in 9 Teilen Salzsäure (spez. Gew. 1,19) entsprechend 2 Mol. und in 70 Teilen Wasser, liefsen die Lösung erkalten, bis sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden hatte, und fügten dann unter Kühlen und Umschütteln die berechnete Menge Natriumnitrit zu. Gewöhnlich geht hierbei die ganze Salzmasse in Lösung und nach kurzer Zeit scheidet sich die salzsaure Diazoverbindung als gelbliches Krystallpulver ab:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2.HCl\\CH=CH-COOH\end{matrix} + HNO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N=N.Cl\\CH=CH-COOH\end{matrix} + 2H_2O.$$

Gabriel[3] verfuhr etwas anders und kochte 5 g Amidozimtsäure mit 7,5 g Salzsäure von 20 $^0/_0$ und 27,5 g Wasser bis zur Lösung, liefs dann abkühlen und setzte zu dem noch lauwarmen Krystallbrei des entstandenen Chlorhydrats nach und nach eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser. Dabei wird das Magma flüssig; nur geringe Mengen einer gelben Substanz bleiben ungelöst. Man filtriert die Lösung schnell ab und versetzt sie mit dem etwa doppelten Volumen konzentrierter Salpetersäure, wodurch sich sehr bald die gelbbraunen Krystalle des Nitrats der Orthodiazozimtsäure (5 g) ausscheiden.

Bernthsen[4] löste 3 g Amidodiäthylanilinthiosulfosäure in 0,6 g Kali und Wasser und gofs die Lösung in etwa 300 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 15). Zu der stark sauren Flüssigkeit, die durch Eis auf + 3—5° gekühlt war, wurde langsam eine Lösung von 0,75 g Natriumnitrit gegeben. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit liefert beim Versetzen mit Ammoniak eine feste Fällung, welche von Äther aufgenommen wird. Nach dem Trocknen läfst man die ätherische Lösung verdunsten. Die hinterbleibenden Krystalle werden durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther gereinigt, sie sind $C_6H_3\begin{matrix}/N:(C_2H_5)_2\\-N\diagdown_N\\ \diagdown S\diagup\end{matrix}$ Diazothiodiäthylanilin.

Weitere genaue Angaben über das Diazotieren mit Natriumnitrit finden wir noch bei der Beschreibung der Darstellung fester Diazokörper.

Will man in der Lösung des Diazosalzes neben diesem kein Chlornatrium oder ein anderes anorganisches Salz haben, denn in fast allen Fällen

[1] *D. R.-P.* 43142. — [2] *Ann.* 221. 272. — [3] *B.* 15. 2295. — [4] *Ann.* 251. 56.

benutzt man Salzsäure zum Ansäuern, während Schwefelsäure und Salpetersäure nur selten zur Verwendung gelangen, so bedient man sich an ihrer Statt organischer Säuren. Namentlich Essigsäure findet Anwendung, die manchmal sogar besonders vorteilhaft sein mag (siehe z. B. die weiterhin folgende Diazotierung des o-Nitro-p-phenylendiamins). Weit seltener gelangen Oxalsäure und andere zur Benutzung.

Die Frage, ob Amidogruppen, die an stickstoff-, schwefel- u. s. w.-haltigen Ringen sitzen, diazotierbar sind, ist noch nicht viel untersucht. Unmöglich ist es ja nicht, wenn auch die Wahrscheinlichkeit im allgemeinen nicht sehr grofs ist.

Wie Marckwald[1] konstatierte, scheint speziell das Verhalten der α- und γ-Amidopyridine

```
        CH                       C—NH2
  HC ⁄     ⁀ CH            HC ⁄     ⁀ CH
    |       |                |       |
  HC ⁀     ⁄ C—NH2         HC ⁀     ⁄ CH
        N                        N
```

dem der aromatischen Verbindungen in gewisser Weise analog zu sein.

Die α- und γ-Amidopyridine lassen sich zwar, in verdünnten Säuren gelöst, überhaupt nicht diazotieren, dagegen gelingt dieses bei ihnen und ihren Derivaten glatt in konzentrierter Schwefelsäure. Nur läfst sich die Diazoverbindung als solche hernach nicht fassen. Giefst man nämlich die schwefelsaure Lösung auf Eis, so entwickelt sich sofort Stickstoff, und man erhält quantitativ die entsprechende Oxyverbindung. Beim Eingiefsen in Äthylalkohol bekommt man die Äthoxy-, beim Eingiefsen in konzentrierte Salzsäure die Chlorverbindung. Die Diazoverbindungen der α- und γ-Amidopyridine zeigen somit im grofsen ganzen schon das Verhalten in der Kälte, welches man bei den aromatischen Diazoverbindungen erst beim Kochen der Lösungen antrifft. Sie sind somit als Durchgangsstadien vielleicht nicht weniger brauchbar als die letzteren.

Weitere Diazotierungsmethoden.

Pabst und Girard[2] empfehlen Diazoverbindungen aus aromatischen Amidoverbindungen durch Einwirkung der Salpetrigschwefelsäure (Nitroschwefelsäure in krystallisiertem Zustande, Bleikammerkrystalle) oder des aus der Salpetrigschwefelsäure $SO_2{<}^{OH}_{NO_2}$ durch Destillation mit Kochsalz leicht zu erhaltenden Nitroxylchlorids darzustellen. Zur Gewinnung der Diazoverbindung des Toluidins verfahren sie z. B. so, dafs sie das Toluidin in Essigsäure (oder Benzol) lösen und die Lösung mit dampfförmigem Nitroxylchlorid unter Kühlung mit Eis behandeln. Nach beendigter Reaktion fällt man das Produkt aus der Lösung mit Wasser oder Kochsalzlösung, falls es nicht ohne weiteres auskrystallisiert.

---

[1] *B.* 27. 1318. — [2] *D. R.-P.* 6034.

Von Hydrazinverbindungen ausgehend kann man durch Oxydation zu Diazoverbindungen kommen:

$$\underset{\text{Äthylhydrazinsulfosaures Kalium}}{C_2H_5-NH-NH-SO_3K} + O = \underset{\text{Diazoäthansulfosaures Kalium}}{C_2H_5-N=N-SO_3K} + H_2O.$$

So kam FISCHER[1] zum diazoäthansulfosauren Kalium, als er die konzentrierte wässerige Lösung der Hydrazoverbindung mit einem Überschuſs von gelbem Quecksilberoxyd versetzte und sofort filtrierte. Durch Zusatz von Alkohol und schlieſslich Äther erhielt er die Verbindung in Krystallen.

Nach MÖHLAU[2] erhält man Diazobenzolchlorid bei Einwirkung von 7 Teilen Zinkstaub unter allmählicher Zugabe von 34 Teilen Salzsäure (spez. Gew. 1,16) auf eine abgekühlte Lösung von 15,5 Teilen salpetersaurem Anilin in 500 Teilen Wasser

$$C_6H_5.NH_2.HNO_3 + Zn + 3HCl = C_6H_5N=N.Cl + ZnCl_2 + 3H_2O.$$

Die Reaktion soll nach ihm von ganz allgemeiner Anwendbarkeit sein. Ausführliches über das Verfahren finden wir im Kapitel „Reduktion“ beim Zinkstaub.

Verfahren für schwieriger zu diazotierende Amidoverbindungen.

Hier kommen in Betracht nitrierte Amine, Diamine, nitrierte Diamine und die Aufgabe, bei Diaminen nur eine Amidogruppe zu diazotieren.

Verhalten nitrierter Amine und nitrierter Diamine.

Der Einfluſs der Nitrogruppen auf am gleichen Ringe benachbarte Amidogruppen scheint hinsichtlich deren Diazotierbarkeit auſserordentlich wechseln zu können. Die noch ausstehende genaue Durchforschung des Gebietes wird zu gewiſs auch theoretisch wertvollen Ergebnissen führen.

Daſs selbst die Nachbarschaft zweier Nitrogruppen an einem Ringe die Diazotierbarkeit einer Amidogruppe durch salpetrigsaures Gas nicht immer hindert, folgt daraus, daſs doch GRIESS, wie bereits erwähnt wurde, gerade den ersten genauer untersuchten Diazokörper aus dem Dinitroamidophenol

OH
NO_2 NH_2
NO_2

gewann. Für GRIESS war es ein reiner Glückszufall, daſs er gerade mit diesem Dinitrokörper arbeitete, mit vielen anderen Dinitrokörpern hätte die Reaktion versagt.

Wie nämlich CLAUS und BEYSEN[3] gefunden haben, bereitet die Diazotierung Schwierigkeit, ja sie ist nach den gewöhnlich üblichen Methoden gar

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 38. 401. — [2] *D. R.-P.* 25146. — [3] *Ann.* 266. 224.

nicht ausführbar, wenn die beiden orthoständigen Stellen zur Amidogruppe durch Nitrogruppen besetzt sind. Sie mufsten zum Diazotieren des Dinitroparatoluidins

NH_2, NO_2, NO_2, CH_3

so verfahren, dafs sie es im doppelten Gewicht reinen Schwefelsäurehydrats lösten, und dieser durch Eis gekühlten Lösung so viel kaltes Wasser zutropften, dafs eben eine schwache Abscheidung von Dinitro-p-toluidin beim Schütteln bestehen blieb. Die beiden Nitrogruppen heben also auch die Basizität der Amidogruppe so vollständig auf, dafs keine Salzbildung mehr stattfindet. In diese ununterbrochen weiter gut gekühlte Lösung ward nun unter tüchtigem Rühren etwa 5—6 °/₀ mehr als die theoretische Menge feingepulvertes Natriumnitrit allmählich eingetragen. Kurze Zeit nach dem Eintragen des letzten Anteils wurde die Reaktionsmasse tropfenweise in Eiswasser gegossen. So werden etwa 70 °/₀ des Materials diazotiert. Das unangegriffene Amin, das sich beim Eintragen in Eiswasser ausscheidet, gewinnt man durch Abfiltrieren wieder. Die wenig beständige Lösung der Diazoverbindung wurde sogleich nach SANDMEYERscher Methode auf einen gebromten Körper verarbeitet.

Sehen wir im vorangehenden, wie eine Amidogruppe, je nach den Stellungen von zwei Nitrogruppen zu ihr, ganz verschieden von ihnen beeinflufst wird, so macht sich nun bei Diaminen schon der Einflufs einer Nitrogruppe höchst bemerkbar. Näheres hierüber wissen wir durch BÜLOW,[1] woraus sich ergiebt, dafs in nitrierten Diaminen zwar nicht beide Amidogruppen gleichzeitig, wohl aber nacheinander diazotiert werden können. Diese Beobachtung mufs zur Darstellung einer aufserordentlichen Anzahl von Körpern verwertbar sein, bei denen man von vornherein die Stellung der Gruppen am Ringe kennt. Hat man z. B. im Diamin die eine Amidogruppe, welche wahrscheinlich die in der Metastellung zur Nitrogruppe stehende sein wird, diazotiert, und mittels einer entsprechenden Reaktion das gewünschte Atom oder den gewünschten Rest an ihre Stelle gebracht, so kann man alsdann mit der zweiten Amidogruppe ebenso verfahren, und an ihre Stelle einen anderen Rest bringen, worauf nunmehr weiter noch der Ersatz der Nitrogruppe, etwa wieder durch die Amidogruppe hindurch durch alles mögliche angängig ist.

Das von BÜLOW untersuchte o-Mononitro-p-phenylendiamin liefert selbst mit

NH_2, NO_2, NH_2

einem grofsen Überschufs von wässeriger Salzsäure nur das einsäurige Salz $NO_2.C_6H_3.(NH_2)_2.HCl$. Diese Veränderung der Sättigungskapazität, gegen-

[1] *B.* 29. 2284.

über der nicht nitrierten Base, kann doch auch hier nur der Nitrogruppe zugeschrieben werden. Auch Mononitranilin ist eine sehr schwache Base, die sich indessen noch ziemlich leicht, namentlich in stark saurer wässeriger Lösung, diazotieren läfst. Beim Dinitroanilin ist aber wieder der basische Charakter so völlig aufgehoben, dafs nach BÜLOW auch dieses nur noch durch besondere Methoden in seine Diazoverbindung übergeführt werden kann.

Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens zu Säuren erklärt sich nun auch bis zu einem gewissen Grade wenigstens das eigentümliche Verhalten des o-Nitro-p-phenylendiamins gegen salpetrige Säure. Das Nitrodiamin wird nämlich bis über 90 %, selbst bei einem Überschufs von Nitrit, nicht in die Tetrazoverbindung übergeführt, sondern in eine Diazoverbindung, als deren Konstitution eine der beiden folgenden Formeln anzunehmen ist.

N=N.Cl, NO_2, NH_2 oder NH_2, NO_2, N=N.Cl .

Die Wahrscheinlichkeit läfst auf die zweite Formel schliefsen. Denn bei ihr ist die durch die Nitrogruppe weniger beeinflufste Amidogruppe diazotiert, und die Nitrogruppe kann doch nur Ursache des Nichtentstehens des Tetrazokörpers sein.

In glatterer Weise als in mineralsaurer Lösung erhält man die Diazoverbindung des Nitrodiamins, ohne dafs dabei auch nur die geringste Menge von Tetrazoverbindung entstände, wenn man das salzsaure Salz unter Zusatz eines starken Überschusses von Essigsäure in Wasser löst und nun bei 5—10° 20prozentige Nitritlösung in reichlicher Menge hinzufügt.

Diese Diazoverbindung ist in der essigsauren Lösung auffallend beständig. Denn selbst nach vierwöchentlichem Stehen im Sommer ohne äufsere Kühlung war die Diazoreaktion, nämlich Farbstoffbildung in alkalischer Lösung, mit bestimmten Mengen β-Naphtoldisulfosäure R, welche man nach den Angaben eines Patentes[1] beim Sulfieren von β-Naphtol erhält, und die die Konstitution

OH, HO_3S, SO_3H

besitzt, erst um weniges abgeschwächt. Nur ganz geringe Mengen eines braunen Pulvers hatten sich in der Zeit abgeschieden.

Der durch Kombination der Diazolösung des o-Nitro-p-phenylendiamins in der sodaalkalischen Lösung der β-Naphtoldisulfosäure entstandene Farbstoff scheidet sich bald in schönen Krystallen ab. Er ist das Natriumsalz der (1)-Amido-(2)-nitrobenzol-(4)-azo-β-naphtoldisulfosäure. Während sich nun vorher die zweite Amidogruppe des Diamins gegen Nitrit indifferent verhielt, läfst sich in ihm die noch vorhandene Amidogruppe leicht in die Diazogruppe

[1] *D. R.-P.* 3229.

überführen. Man diazotiert dazu am besten in schwach salzsaurer Lösung mit einem kleinen Überschufs von Natriumnitrit.

Der sich bildende Diazonitroazokörper scheidet sich in blauroten schwerlöslichen Flocken aus. Dieses Verhalten zeigt, wie die Nitrogruppe ihrerseits in ihrer Wirkungskraft durch neben sie eingeführte weitere Gruppen unterbunden werden kann.

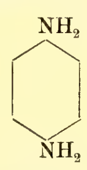
Verhalten von Diaminen und Benzidin.

Auch das Diazotieren von nicht nitrierten Diaminen bereitet manche Schwierigkeit, welche wohl zum Teil durch ihre leichte Oxydierbarkeit bedingt ist. Diese wird die Ursache, dafs die salpetrige Säure eben oxydierend statt diazotierend auf sie einwirkt. Entzieht man aber die eine Amidogruppe der Reaktion, indem man sie z. B. acyliert, so scheint die Diazotierung der zweiten Amidogruppe jetzt leicht vor sich zu gehen. Ob es möglich ist, hernach das Acyl abzuspalten und nun die zweite Gruppe zu diazotieren, scheint noch nicht näher untersucht zu sein. Die Empfindlichkeit des Diazokörpers wird jedenfalls auch hier erst seine Weiterverarbeitung in eine beständigere Verbindung verlangen, bevor man an die Wiederabspaltung der Acylgruppe gehen kann. So ist das α-Naphtylendiamin[1]

NH_2

NH_2

noch schwieriger als das p-Phenylendiamin



in eine Tetrazoverbindung überführbar, weil durch oxydierende Einwirkung der salpetrigen Säure sofort α-Naphtochinon[2] entsteht. Wird aber in die eine Amidogruppe des α-Naphtylendiamins der Acetylrest eingeführt, so ist in dem nun entstehenden $(CH_3.CO)HN.C_{10}H_6.NH_2$, wie nach den vorausgehenden Mitteilungen zu erwarten ist, die übriggebliebene Amidogruppe leicht diazotierbar.

Metaphenylendiamin scheint weniger empfindlich als die Paraverbindung gegen salpetrige Säure zu sein. Man kann es nämlich auf die Art diazotieren, dafs man eine Mischung von 600 Liter Wasser und 55 kg Salzsäure durch Eiszusatz auf 0° abkühlt, worauf man unter gutem Rühren eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10,8 kg m-Phenylendiamin[3] und 10,4 kg Nitrit, in 5000 Liter Wasser gelöst, zulaufen läfst. Die Diazotierung ist dann nach 15 Minuten beendet.

---

[1] *D. R.-P.* 65273. — [2] *Ann.* 183. 242. — [3] *D. R. P.* 103660.

Ganz ähnlich ist mit dem m-Toluylendiamin[1]

CH_3, NH_2, NH_2

zu verfahren. Auch hier bringt man eine Mischung von 800 Liter Wasser und 75 kg Salzsäure durch Zugabe von Eis auf 0°, und läſst dann unter gutem Rühren eine eiskalte Lösung von 12,2 kg m-Toluylendiamin und 9,2 kg Nitrit in 5000 Liter Wasser zulaufen, worauf nach 10 Minuten die Diazotierung als beendet anzusehen ist. Es ist also wohl nicht unwahrscheinlich, daſs sich auf diesem Wege im allgemeinen die Metadiamine werden diazotieren lassen.

Wir lernten soeben eine Methode kennen, derzufolge man Diamine durch Acylieren ihrer einen Amidogruppe sozusagen halbseitig diazotieren kann. Verträgt aber das Diamin, indem die beiden Amidogruppen wie im Benzidin an zwei verschiedenen Ringen

NH_2—⟨ ⟩—⟨ ⟩—NH_2

sitzen, das doppelte Diazotieren, und schützt man die zweite Gruppe nicht, so bekommt man eine Tetrazoverbindung. Denn dann findet nicht eine schrittweise Umwandlung der beiden Amidogruppen in Diazogruppen statt, d. h. es wird nicht bei Anwendung nur eines Moleküls salpetriger Säure auf ein Molekül Diamin zunächst nur eine Amidogruppe der Base in die Diazogruppe verwandelt, sondern es wird vielmehr nahezu die Hälfte des Diamins in Tetrazoverbindung übergeführt, während die andere Hälfte gröſstenteils unverändert bleibt.

Dieses Verhalten gegen salpetrige Säure zeigt also z. B. das Benzidin. Auch hier entsteht bei der Diazotierung mit einem Molekül salpetriger Säure hauptsächlich Tetrazodiphenyl, während eine entsprechende Menge des Benzidins unverändert bleibt; nur einige Prozente der angewandten Base werden in Amidodiazodiphenyl umgewandelt.

Bei der groſsen Bedeutung, welche das Benzidin in der Farbentechnik jetzt besitzt, ist es leicht erklärlich, daſs man Versuche zur einseitigen Diazotierung dieser Azokomponente angestellt hat. In den D. R.-P. No. 51576 und 52661 liegen die Ergebnisse älterer Versuche vor, die einen groſsen Wert aber nicht beanspruchen können.

Täuber[2] hat dann folgende rationelle Methode zur einseitigen Diazotierung des Benzidins aufgefunden. Sie besteht in der Einwirkung eines p-Tetrazodiphenylsalzes auf die äquimolekulare Menge eines Benzidinsalzes in wässeriger Lösung. Hierbei vollzieht sich zwischen einer Amidogruppe und einer Diazogruppe ein Platzwechsel, der bei einer Temperatur von 10—20° etwa 2—3 Tage in Anspruch nimmt. Nebenher findet allerdings stets eine

---

[1] *D. R.-P.* 103685. — [2] *B.* 27. 2627.

geringe Zersetzung statt, so dafs man nur zu einer Ausbeute von schätzungsweise 80—90 % der theoretischen gelangt

$$\begin{matrix} C_6H_4-N{=}N.Cl \\ | \\ C_6H_4-N{=}N.Cl \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_4-NH_2.HCl \\ | \\ C_6H_4-NH_2.HCl \end{matrix} = 2 \begin{matrix} C_6H_4-NH_2.HCl \\ | \\ C_6H_4-N{=}N.Cl \end{matrix}.$$

Die Methode dürfte der Verallgemeinerung fähig und überall dort anwendbar sein, wo die in Betracht kommenden Diazoverbindungen nicht allzu zersetzlich sind; denn die Reaktion beansprucht eben ziemlich viel Zeit, so dafs weniger beständige Diazoverbindungen Zersetzung erleiden, bevor die Wanderung der einen Diazogruppe sich vollzogen hat.

Das Amidodiazodiphenyl besitzt als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe kein Interesse. Die primären Azofarbstoffe, welche man daraus erhalten kann, sind technisch wertlos, hauptsächlich wegen ihrer geringen Löslichkeit; die sekundären, die man durch weitere Diazotierung der primären und Kombination der dabei resultierenden Diazoverbindungen mit verschiedenen Azokomponenten gewinnen kann, sind einfacher und billiger aus Benzidin direkt darstellbar.

Zur Darstellung nun von Amidodiazodiphenylchlorid

$$NH_2-C_6H_4-C_6H_4-N{=}N.Cl$$

löst Täuber 250 g Benzidin in 3,5 Liter Wasser und 470 g 22prozentiger Salzsäure in der Wärme, läfst die Lösung unter Umrühren erkalten, und fügt, ebenfalls unter kräftigem Rühren, weitere 470 g Salzsäure hinzu. Hierbei wird das salzsaure Benzidin gröfstenteils in fein krystallinischem Zustande ausgeschieden. Man kühlt nun die ganze Mischung durch hineingeworfene Eisstücke gut ab, und diazotiert das Benzidin, indem man unter beständigem Rühren eine Lösung von 200 g Natriumnitrit (94prozentig) in 1 Liter Wasser langsam zufliefsen läfst. Die so gewonnene Lösung von Tetrazodiphenylchlorid vereinigt man mit einer Lösung von 250 g Benzidin in 3,5 Liter Wasser und 500 g 22prozentiger Salzsäure. Diese Lösung von salzsaurem Benzidin darf nur soweit (auf etwa 30°) abgekühlt sein, dafs noch keine Ausscheidung des Salzes erfolgt. Die vereinigten Lösungen läfst man bei einer Temperatur von 10—20° unter zeitweiligem Umrühren 2—3 Tage stehen.

Nimmt man von Zeit zu Zeit Proben, die man mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so beobachtet man, dafs die Menge des ausgefällten Benzidinsulfats, welches bekanntlich in Wasser sehr schwer löslich ist, von Stunde zu Stunde abnimmt; schon nach 24 Stunden beträgt sie weniger als 30 % der ursprünglichen.

Die Flüssigkeit färbt sich allmählich immer dunkler; es bildet sich etwas Schaum auf der Oberfläche, und geringe Mengen von Zersetzungsprodukten scheiden sich als dunkle, amorphe Masse aus.

Es empfiehlt sich daher, die Lösung nach 2 bis höchstens 3 Tagen zu verarbeiten, um eine weitergehende Zersetzung zu verhüten.

Die filtrierte braune Lösung enthält jetzt fast ausschliefslich das Amido-

diazodiphenylchlorid; Schwefelsäure fällt kein Benzidin mehr aus, und beim Kochen der Lösung wird hauptsächlich p-Oxy-p-Amidodiphenyl

$$NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot OH$$

erhalten.

Hat die Flüssigkeit zu lange gestanden, so giebt sie wieder mit Schwefelsäure eine Fällung, die dann aber nicht Benzidinsulfat, sondern das Sulfat des durch Zersetzung in der Kälte entstandenen p-Oxy-p-Amidodiphenyls darstellt. Eine direkte quantitative Bestimmung des vorhandenen Amidodiazochlorids hat Täuber nicht versucht und dürfte wohl überhaupt nur schwer ausführbar sein. Die Menge des durch Kochen der sauren Lösung erhaltenen Oxyamidodiphenyls kann ja nicht als ein Maſsstab für die Diazoverbindung gelten, da der Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe fast niemals glatt verläuft (siehe Seite 495). In dem vorliegenden Falle zeigt die Bildung brauner, alkaliunlöslicher Körper, daſs auch hier Nebenreaktionen stattfinden.

Bei der Darstellung des p-Amidodiphenyldiazochlorids kann man natürlich auch so verfahren, daſs man das Natriumnitrit direkt auf die ganze Menge Benzidinsalz einwirken läſst. Man hat in diesem Falle sogar den Vorteil, daſs von vornherein bereits eine gewisse, wenn auch sehr geringe Quantität des einseitig diazotierten Benzidins gebildet wird.

Die Gesamtmengen von Benzidin, Salzsäure, Wasser und Natriumnitrit bleiben die oben angeführten.

Zur Umwandlung des Amidodiazodiphenylchlorids in p-Oxy-p-Amidodiphenyl

$$NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot N{=}N.Cl + H_2O$$
$$= NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot OH + N_2 + HCl$$

verfährt man nach Täuber, um das hier anhangsweise mitzuteilen, am besten in der Weise, daſs man in einer geräumigen Schale 1—2 Liter Wasser zum Kochen bringt und in das kochende Wasser die Diazolösung so langsam einträgt, daſs die Flüssigkeit beständig im Sieden verbleibt. Dadurch wird ein starkes Schäumen vermieden. Man läſst, nachdem die Zersetzung beendet ist, noch bis auf ungefähr $^1/_3$ des Volumens der Diazolösung einkochen und dann erkalten, worauf sich das salzsaure p-Oxy-p-Amidodiphenyl abscheidet (siehe also Seite 495).

Darstellung fester Diazosalze.

Wir haben schon eingangs die festen Diazosalze erwähnt, sowie auf ihre oft kolossale Explosionskraft hingewiesen. Man hat also bei ihrer Darstellung stets die allergröſste Vorsicht anzuwenden, wenn man sie in reinem Zustande darzustellen sucht.

Einige ältere Methoden zu ihrer Darstellung, die sich der salpetrigen Säure bedienten, haben wir Seite 501 kennen gelernt. Allgemein brauchbare

Methoden zu ihrer Darstellung für Laboratoriumzwecke hat Knoevenagel ausgebildet.

Weiter ist höchst lehrreich, wie die Technik die Aufgabe in ganz anderer Weise gelöst hat. In Rücksicht auf die Leichtigkeit, mit der viele Diazosalze mit anderen geeigneten Körpern durch einfache Kuppelung Farbstoffe geben, schien es, wie erwähnt, sehr erwünscht, diese Kuppelung erst auf der Faser der Gespinste vorzunehmen, statt die Farben als solche zur nachträglichen Befestigung auf ihnen in den Handel zu bringen. Die Herstellung der Lösungen der Diazosalze, wie wir sie im vorhergehenden kennen gelernt haben, ist für Färbereien eine sehr umständliche Sache. Sie geschah trotzdem wegen des grofsen Wertes gerade mancher dieser Farben. Andererseits bot es aber ein grofses Interesse, die fertigen Diazosalze diesen Grofsbetrieben so zu liefern, dafs sie sie nur wieder im Wasser aufzulösen nötig haben. Die Mitteilungen darüber, wie man jetzt ungefährliche, bequem im Wasser lösliche Gemische mit ihnen in beliebigen Mengen gewinnt, sollen sich an Knoevenagels Verfahren anschliefsen. Wir werden da sehen, indem wir die nicht sehr zahlreichen in Betracht kommenden Verfahren in ihrer zeitlichen Aufeinanderfolge wiedergeben, wie wenige Jahre bei der Mitarbeiterschaft so vieler auf diesem Gebiete mit der vollen Erfahrung der Zeit ausgestatteten Chemiker genügten, um die Frage ihrer endgültigen Lösung zuzuführen.

Schon Peter Griess[1] hatte ja empfohlen, die Diazosalze aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol und Ätherzusatz abzuscheiden. Am leichtesten gelingt dieses noch bei den salpetersauren Diazosalzen, während die schwefelsauren schon weniger leicht und die salzsauren so noch schwerer und zum grofsen Teil gar nicht in fester Form erhalten werden. Dazu kommen selbst bei den Nitraten die unbequem grofsen Mengen Alkohol und Äther, die man zu ihrer Ausfällung nötig hat.

Amylnitrit.

Knoevenagel[2] fand, dafs sich die Diazosalze einfacher, und wie es scheint, ganz allgemein fest darstellen lassen, wenn man das Wasser bei ihrer Darstellung ausschliefst, und wenn man statt durch Einwirkung freier salpetriger Säure mit Amylnitrit in saurer Lösung diazotiert.

22 Jahre früher hat schon Schmitt, wie wir im vorhergehenden erfuhren, mit einer Lösung von salpetriger Säure in absolutem Alkohol salzsaures Amidophenol diazotiert, also Äthylnitrit als Diazotierungsmittel benutzt. Seine Methode blieb aber unbeachtet und schien vergessen.

Um das Diazobenzolsulfat $C_6H_5—N \equiv N—O.SO_3H$ darzustellen, arbeitet man nach Knoevenagel am besten in folgender Art und unter Einhaltung nachstehender relativer Mengenverhältnisse: Man löst 15 g Anilin in der 9 bis 10 fachen Menge absolutem Alkohol und versetzt vorsichtig mit 30 g konzentrierter Schwefelsäure. Es scheidet sich dabei zunächst ein dicker Brei von Anilinsulfat ab, der jedoch bei weiterem, etwas beschleunigtem Zusatze des Restes der Schwefelsäure in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung läfst

[1] *Ann.* 137. 39. — [2] *B.* 23. 2995.

man mindestens auf ca. 30° erkalten, wobei keine Abscheidung von Anilinsulfat stattfindet und setzt dann 20 g Amylnitrit $C_5H_{11}O.NO_2$ — wenig mehr als die berechnete Menge — hinzu. Während der Diazotierung des Sulfats findet nur geringe Temperaturerhöhung statt, welche man schon durch Kühlen des Gefäſses mit Brunnenwasser unschädlich machen kann, die aber nicht über 35° steigen darf, weil sonst Zersetzung eintritt. Bei der Darstellung gröſserer Mengen empfiehlt es sich jedoch, die Temperatur vor dem Diazotieren durch Kühlen mit Eiswasser tiefer herunterzudrücken und auch nach dem Zusatz des Amylnitrits mit dem Kühlen durch Eiswasser fortzufahren. Nach 10—15 Minuten scheidet sich das Diazobenzolsulfat in schönen Nadeln ab; die ganze Masse erstarrt zu einem dicken Krystallbrei, den man nur abzufiltrieren und mit wenig Alkohol und Äther nachzuwaschen braucht, um die Verbindung direkt in fast reinem Zustande zu erhalten. Tritt nach dem Hinzufügen des Amylnitrits die Abscheidung des Krystallbreis nach etwa 15 Minuten nicht von selbst ein, so genügt oft ein Zusatz weniger Tropfen Äther, um die Krystallisation einzuleiten. Aus der Mutterlauge läſst sich durch Zusatz eines halben Volumens Äther noch eine weitere Menge Diazobenzolsulfat abscheiden. Die Ausbeute kommt beinahe der theoretischen gleich. Das Diazobenzolsulfat ist durch Schlag kaum zum Explodieren zu bringen, und explodiert auch beim Erhitzen nicht so gewaltig wie das Nitrat.

Zur Gewinnung von Diazobenzolnitrat $C_6H_5—N \equiv N—NO_3$ kann man wie beim Sulfat direkt vom Anilin ausgehen, dieses in Alkohol lösen, und vorsichtig unter Kühlung mit konzentrierter Salpetersäure bis zur sauren Reaktion versetzen. Aber ebenso zweckmäſsig stellt man zuerst das Anilinnitrat dar, und arbeitet mit diesem in nahezu kaltgesättigter Lösung, die man durch Zusatz von wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert hat. Fügt man zu dieser Lösung unter Kühlung mit Eiswasser etwas mehr als die berechnete Menge Amylnitrit, so scheidet sich nach kurzer Zeit, eventuell auf Zusatz von ganz wenig Äther das Diazobenzolnitrat in schönen Nadeln ab. Durch Hinzufügen eines gleichen Volumens Äther kann man die Abscheidung zu einer fast quantitativen machen. Getrocknet explodiert das so gewonnene Diazobenzolnitrat durch gelinden Schlag oder geringes Erhitzen äuſserst heftig.

Zur Gewinnung von Diazobenzolchlorid $C_6H_5N \equiv N—Cl$, das vor Knoevenagel niemand in fester Form in Händen gehabt hat, geht man entweder von einer kalt gesättigten Lösung des salzsauren Anilins aus, welche durch Hinzufügen einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert wird, oder man löst das freie Amin in Alkohol, und leitet salzsaures Gas bis zur deutlich sauren Reaktion ein. Alsdann kühlt man die alkoholische Salzlösung möglichst auf + 5° ab und fügt die berechnete Menge Amylnitrit am besten portionsweise unter fortwährender Kühlung mit Eis hinzu. Bei der Gewinnung dieses Diazosalzes ist besonders umsichtige Kühlung erforderlich, da die Diazotierung des Anilinchlorids fast momentan vor sich geht, und infolgedessen die hierbei auftretende Wärmemenge beim Auſserachtlassen der auf Kühlung abzielenden Maſsnahmen eine plötzliche Temperatursteigerung und stürmische Stickstoffentwickelung hervorrufen kann, der man dann kaum Herr zu werden vermag. Bei hinreichender Kühlung tritt jedoch fast gar keine Gasentwickelung ein und nach kurzer Zeit setzen sich fast quantitativ die Nadeln des Diazobenzolchlorids ab, wenn man wiederum zum Schluſs ein

gleiches Volumen Äther hinzufügt. Das vollständig trockene Diazobenzolchlorid zeigt beim Erhitzen schwache Verpuffung, und ist durch Schlag nur schwer zu gelinder Explosion zu bringen.

Weiter hat er z. B. festes p-Diazophenetoloxalat[1] dargestellt. Dazu werden 4 g entwässerte Oxalsäure in 20 g absolutem Alkohol gelöst und mit 3 g Amylnitrit versetzt. Das Gemisch wird gut gekühlt, und 2 g p-Phenetidin $C_6H_4<^{O.C_2H_5}_{NH_2}$ gelöst in 15 g absolutem Alkohol, allmählich unter Umrühren zugegeben. Alsdann läfst man bei Zimmertemperatur einige Zeit stehen, bringt die Temperatur zum Schlufs auf ca. 30° und filtriert ab. Aus dem Filtrat krystallisiert nach Zusatz des dreifachen Volumens Äther das p-Diazophenetoloxalat $C_6H_4<^{O.C_2H_5}_{N=N.OOC-COOH}$ aus.

Dieses Oxalat soll uns zur patentierten Methode KINZELBERGERS zur Herstellung haltbarer Diazosalzlösungen und fester Diazosalze überleiten.

Zur Haltbarmachung von Diazosalzlösungen soll man sich nämlich nach ihm[2] speziell eines Zusatzes von Oxalsäure bedienen. So sind Diazoverbindungen von p-p-Diamidoazobenzol und Triamidoazobenzol (p-Amidochrysoidin) sowie deren Homologe durch Umwandlung in die Oxalate einer bedeutenden Verbesserung bezüglich ihrer Haltbarkeit in wässeriger Lösung fähig. Solche Lösungen halten sich etwa 12 Stunden unverändert, während sie, ohne Oxalsäure hergestellt, kaum 4 Stunden brauchbar bleiben. Man löst z. B. 5,3 Teile p-Amidochrysoidin und 5,3 Teile Oxalsäure in 50 Teilen Wasser und 5,9 Volumteilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,2 in der Wärme, läfst auskühlen, giebt 65 Teile Eis hinzu und diazotiert mit 1,6 Teilen Nitrit.

Sulfosaure Diazosalze.

Während die Natriumsalze fast aller Säuren in Wasser leicht löslich sind, erfuhren wir im vorangehenden Kapitel, dafs namentlich die Natriumsalze einiger Sulfosäuren hiervon Ausnahmen bilden. Dieses Verhalten, schwerlösliche Salze zu bilden, zeigen auch manche Sulfosäuren mit Diazobasen.

KÖNIGS[3] hatte die vereinzelt gebliebene Beobachtung gemacht, dafs sich auf Zusatz von benzolsulfinsaurem Natrium $C_6H_5—SO_2Na$ zu Diazobenzolchlorid benzolsulfinsaures Diazobenzol $C_6H_5N_2—SO_2—C_6H_5$ in fester Form abscheidet, aber bei Verwendung von benzolsulfosaurem Natrium $C_6H_5—SO_3Na$ versagte ihm schon die Reaktion. Erst 16 Jahre später hat dann BECKER[4] gezeigt, dafs man, wenn man naphtalinsulfosaure Salze auf Diazochloride, und zwar nimmt man am besten α-Naphtalinsulfosäure, wirken läfst, feste Tetrazosalze des Benzidins, Tolidins u. s. w. erhält, die getrocknet noch nach monatelangem Aufbewahren den Charakter von Diazoverbindungen zeigen, also unzersetzt bleiben. Die Bildungsgleichung der Körper ist z. B. folgende:

$$\begin{matrix} C_6H_4.N_2.Cl \\ | \\ C_6H_4.N_2.Cl \end{matrix} + \begin{matrix} C_{10}H_7.SO_3Na \\ \\ C_{10}H_7.SO_3Na \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4.N_2.SO_3.C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_4.N_2.SO_3.C_{10}H_7 \end{matrix} + 2NaCl.$$

---

[1] *B.* 28. 2060. — [2] *D. R.-P.* 93109. — [3] *B.* 10. 1533. — [4] *D. R.-P.* 81039.

18,4 kg Benzidin werden dazu in 50 kg Salzsäure und möglichst wenig Wasser aufgelöst und nach dem Abkühlen durch Eis mit einer konzentrierten Lösung von 14 kg Nitrit versetzt. Diese Flüssigkeit läfst man in eine konzentrierte Lösung von 46 kg α-naphtalinsulfosaurem Natrium laufen. Sofort scheiden sich goldgelbe Krystalle aus, die abfiltriert werden. Da naphtalinsulfosaures Tetrazoditolyl leichter löslich ist als das Tetrazodiphenylsalz, so mufs zu dessen besserer Abscheidung Kochsalz der Lösung zugesetzt werden. Diese Salze verbrennen auf dem Platinblech ohne Knall.

Werden diazotierte Monamine (Anilin, p-Toluidin) so behandelt, so findet so wenig wie durch Benzolsulfosäure durch Naphtalinsulfosäure die Abscheidung eines festen Salzes statt. Enthält aber[1] das diazotierte Monamin eine Nitrogruppe, so tritt auch hier die Abscheidung ein. Daher entsteht durch Umsetzung von salzsaurem Diazo-p-nitrobenzol mit α-naphtalinsulfosaurem Natrium das äufserst beständige α-naphtalinsulfosaure Diazonitrobenzol

$$C_{10}H_7 \cdot SO_3-N{=}N-C_6H_4 \cdot NO_2 .$$

Man diazotiert zu seiner Darstellung 138 kg p-Nitranilin in möglichst konzentrierter Lösung, und giebt hierauf eine konzentrierte Lösung von 250 kg α-naphtalinsulfosaurem Natrium zu.

Schliefslich hat BECKER[2] gefunden, dafs sich die Diazonitrobenzolsalze dieser Säure in viel einfacherer Weise und mit gröfserer Ausbeute darstellen lassen, wenn man entweder die Diazosalzlösung direkt in die verdünnte Schmelze, wie sie zur Herstellung der Naphtalinsulfosäure gedient hat, einträgt, oder die Diazotierung des Nitranilins und Kombinierung mit der Naphtalinsulfosäure sogar in der unverdünnten kalten Schmelze vornimmt. Das Verfahren gestaltet sich dann folgender Art.

Es werden z. B. 140 kg Naphtalin bei ca. 40° in ca. 280 kg Schwefelsäure eingetragen, und ca. 2—3 Stunden auf einer Temperatur von ca. 50 bis 60° gehalten. Dann wird die Schmelze in die ungefähr doppelte Menge Wasser gegossen. Hierauf fügt man 138 kg p-Nitranilin zu, bringt die ganze Flüssigkeitsmenge auf ca. 4000 Liter, und kocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Darauf wird durch Eis unter heftigem Rühren abgekühlt, so dafs sich das schwefelsaure p-Nitranilin in äufserst feinen Kryställchen abscheidet. Nun giefst man bei einer Temperatur von ca. 20° eine konzentrierte Lösung von 70 kg Nitrit so rasch wie möglich zu. Unter heftigem Rühren verschwinden nach einigen Minuten die Krystalle des schwefelsauren p-Nitranilins, es tritt für wenige Sekunden vollständige Lösung ein, worauf das naphtalinsulfosaure Diazo-p-Nitrobenzol ganz plötzlich ausfällt.

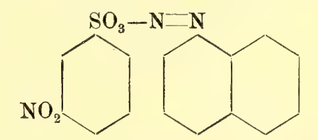
Nitrosulfosaure Diazosalze.

Man kann auch die Nitrogruppe in die zum Fällen verwendete Sulfosäure eintreten lassen, und dann mit deren Hilfe die Diazosalze von Mon-

[1] *D. R.-P.* 92237. — [2] *D. R.-P.* 89998.

aminen fällen, denn haltbare und wegen ihrer genügenden Löslichkeit auch für Färberei und Druckerei geeignete Diazosalze bezw. Polyazosalze können nach FEER[1] auch in Form von Verbindungen der Diazobasen mit Nitrobenzolsulfosäure erhalten werden. Die Amine werden dazu in möglichst konzentrierter Lösung mit Schwefelsäure diazotiert, ein Überschufs von ihr mit Kreide entfernt, und die abfiltrierte Lösung der Diazosulfate der äquivalenten Menge nitrobenzolsulfosauren Natriums $C_6H_4<^{NO_2}_{SO_3Na}$, welches in möglichst wenig Wasser gelöst wird, zugefügt. Das beständige Diazosalz fällt meist sofort krystallinisch aus, ein Zusatz von Salz vervollständigt häufig seine Fällung. Nach einigem Stehen wird filtriert und bei 40—50° getrocknet.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen die Diazosalze der Nitrobenzolsulfosäure unter Zersetzung, blähen sich auf und verglimmen ebenfalls ohne Verpuffung. Zu nitrobenzolsulfosaurem α-Diazonaphtalin



kommt man z. B. so, dafs 145 kg α-Naphtylamin mit 200 kg heifsem Wasser versetzt werden, worauf nach dem Schmelzen des Naphtylamins 100 kg 90prozentige Schwefelsäure und noch 200 kg Wasser zugefügt werden. Nach dem Erkalten versezt man mit 300 kg Eis, und diazotiert mit einer Lösung von 75 kg Nitrit in 200 kg Wasser. Nach dem Diazotieren neutralisiert man dann mit 80 kg Kreide, filtriert und fügt das Filtrat zu einer Lösung von 230 kg nitrobenzolsulfosaurem Natrium in 500 Liter Wasser. Die Fällung wird durch 50 kg Glaubersalz vervollständigt, dann filtriert, und bei 40—50° getrocknet.

Diazotieren in Gegenwart von überschüssiger Säure.

Weiter hat man auch die Diazoverbindungen in eine haltbare versandfähige Form[2] auf Grund der Beobachtung gebracht, dafs in Gegenwart von überschüssiger Mineralsäure, d. h. von mehr Säure als zur Diazotierung nötig ist, die Diazoverbindungen eine solche Beständigkeit erhalten, dafs sie ohne wesentliche Zersetzung anhaltend einer Temperatur bis ca. 45° ausgesetzt und so eingeengt bezw. zur Trockne gedampft werden können. Auch auf solche Weise soll man zu Diazoverbindungen in konzentrierter oder fester Form gelangen, welche sehr beständig sind, und sich gut wieder in Wasser lösen.

Die in der Entzündlichkeit liegende Gefahr der Diazoverbindungen soll hier dadurch beseitigt oder vermindert werden, dafs man sie mit unverbrennlichen Mitteln, wie schwefelsaure Thonerde oder Natriumsulfat mischt, oder diese Zusätze schon vorher der einzudampfenden Lösung beigiebt.

Stellt man z. B. die Diazoverbindung des p-Nitranilins nur mit einem geringen Säureüberschufs, etwa 5% über die theoretische Menge, dar, so

---

[1] *D. R.-P.* 88949. — [2] *D. R. P.* 85387.

erfüllt eine so zubereitete Lösung, frisch zur Farbstofffabrikation verwendet, vollständig ihren Zweck. Ein Aufbewahren derselben ist aber nicht möglich, denn schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur stellt sich unter Abscheidung eines schmutzig gelben Niederschlages teilweise Zersetzung ein, die bei erhöhter Temperatur schnell zunimmt.

Anders verhält sich aber die Diazolösung, wenn sie sofort nach der Zubereitung mit einem gröfseren Überschufs von Säure — etwa 50 % der theoretischen Menge — versetzt oder dieser Überschufs schon von vornherein bei der Diazotierung zugegeben wird.

Eine so bereitete Diazolösung zeigt nun nicht nur bei gewöhnlicher, sondern auch bei erhöhter Temperatur eine verhältnismäfsig lange Beständigkeit, welche ein Eindampfen derselben gestattet. Es werden z. B. 14 kg p-Nitranilin mit 7 kg Nitrit und 17 kg Schwefelsäure von 66° in möglichst konzentrierter wässeriger Lösung diazotiert. Die Diazolösung wird filtriert, und in einem Vakuumapparat aus Blei oder Kupfer zweckmäfsig bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur eingeengt. Die Masse wird dann entweder, wenn die Konzentration bis Sirup- oder Teigform vorgeschritten ist, aus dem Apparat herausgenommen, und mit der gleichen Gewichtsmenge an wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun vermischt, wodurch sie in Gestalt eines trockenen Pulvers erhalten wird, oder die Diazolösung wird von vornherein mit 50 kg Natrium- bezw. 50 kg Thonerdesulfat versetzt und damit zur Trockne verdampft. Statt der Schwefelsäure kann auch Salzsäure dienen oder können saure Salze wie Natriumbisulfat zugesetzt werden. Solche Salze scheinen für die Beständigkeit der Diazolösungen besonders günstig zu sein, heifst es bereits in diesem Patente.

Disulfosaure Diazosalze.

Es stellte sich bald heraus, dafs die mit α- oder β-Naphtalinmonosulfosäure haltbar hergestellten Diazosalze nicht leicht genug wasserlöslich sind, um den Ansprüchen der Färber zu genügen. Im weiteren Verfolg dieses Verfahrens wurde nunmehr gefunden, dafs aber die Naphtalindisulfosäuren[1] Säuren sind, welche den mit ihnen verbundenen Diazo- und Polyazokörpern neben gleichfalls grofser Beständigkeit auch zugleich reichliche Löslichkeit verschaffen und dafs somit ihre Salze die Vorbedingungen zu ihrer ausgedehnten Anwendung bei der Darstellung der unlöslichen Azofarbstoffe direkt auf der Faser erfüllen.

Sie werden in der Weise dargestellt, dafs man zu dem feingepulverten trockenen naphtalindisulfosauren Natrium die äquivalente Menge eines Diazosulfats fügt, das in möglichst konzentrierter Lösung hergestellt wird, aus welcher Lösung überschüssige Säure vorher mit Kreide entfernt ist. Die Bildung des gewünschten Salzes erfolgt durch doppelte Umsetzung und ist daran zu erkennen, dafs das anfangs dünnflüssige Gemisch beim Rühren nach einiger Zeit zu einem dicken Brei erstarrt. Dieser Brei wird als Ganzes bei 35—40° auf flachen offenen Gefäfsen oder im Vakuumschrank getrocknet und die getrocknete Masse gepulvert. Für das Verfahren kann man auch

[1] *D. R.-P.* 94280.

rohes disulfosaures Natrium verwenden, wie man es durch entsprechende Weiterverarbeitung von 20 kg Naphtalin, die mit 90 kg Schwefelsäuremonohydrat 8 Stunden in einem emaillierten Kessel mit Rührwerk auf 160° erhitzt waren, erhält.

Man verfährt also z. B. so: 280 kg p-Nitranilin werden mit einer Lösung von 150 kg Nitrit in 200 Liter Wasser angeteigt und langsam in eine Mischung der nötigen Menge Schwefelsäure von 100% und 1000 kg Eis eingetragen. Die erhaltene Diazolösung wird mit 80 kg Kreide abgestumpft, und nach dem Filtrieren zu 350 kg naphtalindisulfosaurem Natrium zugefügt. Das Gemisch wird nach einigem Rühren sehr dickflüssig. Der erhaltene Brei wird schliefslich bei 35—40° getrocknet und der Rückstand gepulvert. Da das rohe naphtalindisulfosaure Natrium aus einem Gemisch der Natriumsalze der β_1-β_3- und β_1-β_4-Disulfosäure besteht, hat man alsdann ein Gemisch folgender zwei Diazosalze

SO_3—N═N

N═N—O_3S

NO_2

NO_2

und

N═N—O_3S SO_3—N═N

NO_2 NO_2

vor sich.

Dagegen soll der Brei, welchen man erhält, wenn 226 kg o-Amidoazotoluol mit 110 kg Schwefelsäure, 800 kg Wasser und Eis und 75 kg Nitrit diazotiert werden, und man 180 kg naphtalindisulfosaures Natrium hinzufügt, vorsichtiger behandelt und im Vakuumschrank getrocknet werden.

Auch diese Klasse von Diazosalzen verglimmt auf dem Platinblech ohne Verpuffung.

Diazotripelsalze.

In ganz anderer Art kann man auf folgende Weise zu festen Diazoverbindungen kommen, nämlich in Form komplizierter Doppelsalze.

Während die diazotierten Amidoazo- und Diamidoazokörper im stande sind, mit Chlorzink krystallisierfähige Doppelsalze zu geben, sind diese bei den einfachen oder substituierten Aminen z. B. beim p-Nitranilin nicht zu erhalten. Ihre Diazokörper geben mit Zinkchlorid keine isolierbaren Verbindungen.

Bei Verwendung von Zinnchlorid gelingt es zwar, krystallinische Verbindungen zu gewinnen, diese sind aber nur durch einen sehr grofsen Überschufs an Salzsäure zur Abscheidung zu bringen. Auf diesem Wege hat

übrigens schon GRIESS[1] die Zinnchloridverbindung des Diazobenzols dargestellt.

Auch die dem Nitranilin entsprechende Zinnverbindung läfst sich so erhalten, aber ihr hoher Zinngehalt macht sie für Färberei- und Druckereizwecke unbrauchbar. Es wurde nun gefunden,[2] dafs man praktisch verwendbare sehr haltbare Doppelverbindungen in fester Form erhält, wenn man einen Teil des Zinns durch ein anderes Metall wie Zink ersetzt, und die Fällung der Doppelverbindung aus neutraler oder blofs schwach saurer Lösung vornimmt. Man kann zu diesem Zwecke die Lösung des Diazokörpers mit dem sauren Salze des einen Metalles mischen, und hierauf die berechnete Menge des zweiten Metalles in Form von Hydroxyd, Karbonat u. s. w. zufügen. Oder man fügt Zinn und Zink als saure Salze zu, und stumpft dann den Säureüberschufs durch ein geeignetes Alkali wie Kreide oder Natriumbikarbonat ab. In dem Mafse, wie sich hierbei der Säuregehalt der Lösung verringert, scheidet sich eine Doppelverbindung des Diazokörpers mit den beiden Metallen aus, welche abfiltriert, und ihrerseits durch Zusatz von Säure oder sauren Salzen wieder leichter löslich gemacht werden kann.

Die Ausführung des Verfahrens ist danach folgende: 140 g p-Nitranilin werden in möglichst konzentrierter Lösung diazotiert mit 75 g Natriumnitrit, 220 ccm Salzsäure von 22° B. und können gefällt werden: 1. mit 112 ccm Zinntetrachlorid von 50° B. durch Einrühren von 125 g Zinkkarbonat; 2. mit 95 g Zinksulfat durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von 70 g zinnsaurem Natrium; 3. mit 112 ccm Zinntetrachlorid und 95 g Zinksulfat oder der äquivalenten Menge Chlorzink und Einrühren von 80 g Natriumbikarbonat; 4. mit 112 ccm Zinntetrachlorid und folgendes Einrühren von 750 g Thonerdehydrat. Denn in diesen Doppelsalzen kann die Thonerde dieselbe Rolle wie das Zink spielen, was zu erwähnen nicht unterlassen werden soll.

Diazotieren mit in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem salpetrigsaurem Gas.

Allen nach den bisher mitgeteilten Methoden dargestellten festen Diazoverbindungen sollen Mifsstände bei ihrem technischen Verbrauch anhaften. Teils sind sie nur in Pastenform erhältlich, teils enthalten sie störende Beimengungen wie Chlorzink. Durchweg sind sie nicht klar löslich, so dafs verlustbringende Filtrationen erforderlich werden. Und das alles wird durch folgendes einfache Verfahren[3] vermieden. Danach diazotiert man die Basen in Lösung von konzentrierter Schwefelsäure mit gasförmiger salpetriger Säure und fügt nach vollendeter Diazotierung ein der angewandten Menge Schwefelsäure äquivalentes Quantum von neutralen Sulfaten, z. B. calciniertes Glaubersalz hinzu, so dafs ein festes Gemenge von schwefelsaurer Diazoverbindung mit Bisulfaten entsteht. So wird in 80 kg Schwefelsäure ein Strom salpetrige Säure so lange eingeleitet, bis 10 kg der letzteren absorbiert sind. Man trägt dann allmählich 30 kg p-Nitranilin unter Kühlung von aufsen ein. Zu der klaren und farblosen Lösung der Diazoverbindung fügt man hierauf

---

[1] *B.* 18. 965. — [2] *D. R.-P.* 94495. — [3] *D. R.-P.* 97933.

120 kg calciniertes Glaubersalz. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse, sie wird in Stücke zerschlagen, die vollkommen klar löslich und unempfindlich gegen Schlag oder Hitze sind. Damit ist wohl die Herstellung fester Diazosalze in der Form, wie sie für technische Zwecke nötig sind, gelöst. Ein Teil von ihnen wird sich wohl auch bald in den Vorratskammern der wissenschaftlichen Laboratorien finden und das Arbeiten erleichtern helfen.

Diazotieren aliphatischer Amidoverbindungen.

Während die Gewinnung aromatischer Diazokörper aus den Salzen der Amidoverbindungen, wie wir sahen, keine Schwierigkeiten mehr bereitet, hat man lange Zeit Diazoverbindungen aliphatischer Verbindungen überhaupt nicht zu erhalten vermocht. Führten wir doch schon Seite 500 an, dafs PIRIA, der zuerst die salpetrige Säure als Reagens gegenüber Amidokörpern benutzte, auf dem Wege sogleich von der Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure) zur Oxybernsteinsäure (Äpfelsäure) kam. Das Zwischenprodukt, welches entstehen sollte, wenn sich in dieser Beziehung aromatische und aliphatische Körper gleich verhielten, ist also nicht greifbar, sondern er erhielt an Stelle stickstoffhaltiger Körper sogleich die Oxyverbindung.

Nun hat sich im Laufe der Zeit herausgestellt, dafs auch die Diazotierung z. B. der Amidoessigsäure $CH_2<^{NH_2}_{COOH}$ gelingt, wenn man das gar so bewegliche Wasserstoffatom des Hydroxyls in ihrer Karboxylgruppe festlegt, wenn man als Ausgangsmaterial für das Diazotieren nicht eine Lösung der salzsauren Amidoessigsäure selbst, sondern z. B. ihres salzsauren Äthylesters

$$CH_2<^{NH_2.HCl}_{COOH} \qquad CH_2<^{NH_2.HCl}_{COO.C_2H_5}$$

benutzt.

Wir haben hier eines der markantesten Beispiele für unsere Ansicht (siehe Seite 218), dafs man Reaktionen, die an und für sich sehr wohl denkbar sind, aber mit gewissen Körpern versagen, falls diese Materialien Hydroxyle oder Amidogruppen u. s. w., kurz Gruppen mit leicht beweglichen Wasserstoffatomen enthalten, nach Blockierung der leicht beweglichen Wasserstoffatome wiederholen soll. Diese Art der Wiederholung wird dann oft von Erfolg begleitet sein. Wie viele mögen im Laufe von wohl 30 Jahren nach Auffindung der Diazotierung aromatischer Amine salpetrige Säure unter allen möglichen Bedingungen auf Salze der Amidoessigsäure, weil ihr Hydroxyl nicht blockiert war, erfolglos haben wirken lassen, denn der Reiz, aliphatische Diazokörper zu gewinnen, mufs doch in dieser ganzen Zeit ein sehr grofser gewesen sein.

Die Diazotierbarkeit des Esters hat erst CURTIUS aufgefunden. Nicht unerwähnt bleibe, dafs die Konstitution solcher aliphatischer Diazokörper von der der aromatischen Reihe abweicht, denn sie leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von zwei an einem Kohlenstoffatom sitzenden Wasserstoffatomen durch die Gruppe —N=N— ab.

Auch hier bieten die Produkte, in welche solche Diazoverbindungen übergeführt werden können, mehr Interesse als diese an sich. Kam doch

CURTIUS auf diesem Wege zum Diamin $H_2N—NH_2$ und zur Stickstoffwasserstoffsäure $\overset{N}{\underset{N}{\|}}\!\!>N—H$.

Gelänge es nur ebenso leicht, aliphatische wie aromatische Nitrokörper darzustellen, die dann zu Amidokörpern zu reduzieren wären, so würden gewifs die Diazokörper der Fettreihe mehr in Betracht kommen, als jetzt der Fall ist. Im grofsen ganzen ist ja die Einwirkung von Silbernitrit auf halogenisierte Kohlenwasserstoffe, die neben Salpetrigsäureestern diese Nitrokörper liefert, noch nicht viel untersucht. Für Reduktionsverfahren kämen aber wohl auch die Isonitrosoverbindungen als Ausgangsmaterial in Betracht. Weiter vermag man doch aber auch direkt aliphatische Amine darzustellen, indem man Halogene im aliphatischen Ausgangsmaterial leicht durch die Cyangruppe ersetzen, und durch deren Reduktion in absolut alkoholischer Lösung mittels Natrium Amidogruppen erhalten kann. Andere Methoden benutzen als Zwischenstufe Oxime, Hydrazone oder das Phtalimidkalium, und auch die leichte Aufspaltbarkeit von Piperidinderivaten zu geradkettigen Amidoaldehyden (siehe bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd) kommt in Betracht u. s. w. Kurzum, es giebt so manches Verfahren, das dem ältesten und unbequemsten von allen, der Einwirkung von Ammoniak auf jodierte Kohlenwasserstoffe überlegen ist.

CURTIUS[1] hat also zuerst gezeigt, dafs man durch Diazotieren von Estern aliphatischer Amidosäuren zu Diazoverbindungen der Fettreihe kommen kann.

Den Diazoessigester stellt er z. B. so dar, dafs er 50 g auf dem Wasserbade von überschüssiger Salzsäure befreites Amidoessigsäureesterchlorhydrat $CH_2<^{NH_2.HCl}_{COO.C_2H_5}$ in einem Scheidetrichter von 1 Liter Inhalt in möglichst wenig Wasser auflöst, wobei Abkühlung bis unter 0^0 eintritt, und zu dieser Flüssigkeit 25 g Natriumnitrit ebenfalls in konzentrierter wässeriger Lösung setzt. Wenn die Substanzen rein waren, tritt keine Ausscheidung von Diazoessigester ein; sobald man aber tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, beginnt die Flüssigkeit sich unter allmählicher Temperaturerhöhung zu trüben. Auf der Oberfläche der anfangs milchig scheinenden Lösung sammeln sich gelbe Öltröpfchen, die schliefslich eine ölige Schicht bilden. Es ist aber vorzuziehen, die milchige Trübung alsbald mit Äther auszuschütteln. Der ätherische Auszug wird abgehoben, wiederum Schwefelsäure zugegeben, wieder ausgeäthert und so fort, solange noch eine Trübung wahrgenommen werden kann. Aus der ätherischen Lösung wird dann der Diazoessigester

$$C\begin{cases} N \\ \| \\ N \\ H \\ COO.C_2H_5 \end{cases}$$

gewonnen, wobei wegen seiner explosiven Eigenschaften durchaus Vorsicht geboten ist.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 38. 401.

Den allereinfachsten Körper der Diazoreihe, das Diazomethan

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right. ,$$

hat v. PECHMANN[1] dargestellt. Er entsteht durch Einwirkung von Alkalien auf acylierte Nitrosamine, z. B. auf Nitrosomethylbenzamid, Nitrosomethylurethan

$$CH_3N\left\langle\begin{matrix} NO \\ CO-C_6H_5 \end{matrix}\right. + NaOH = CH_2\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right. + H_2O + C_6H_5-COONa.$$

(Wir werden ihm als Methylierungsmittel im Kapitel „Estergewinnung" beim Dimethylsulfat wieder begegnen.)

Wir sehen, die Umsetzung ist eine ziemlich komplizierte und kann kaum als Arbeitsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit angesehen werden, wie denn überhaupt die Darstellung der aliphatischen Diazokörper eine weit schwierigere als die der aromatischen ist.

Die Diazotierbarkeit des Amidoguanidins hat THIELE[2] aufgefunden. Er übergoſs ein Molekül Amidoguanidinnitrat

$$C\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ NH \\ NH-NH_2.HNO_3 \end{matrix}\right. + HNO_2 = C\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ NH \\ NH-N\equiv N.NO_3 \end{matrix}\right. + 2H_2O$$

mit 1 Mol. fünffach normaler Salpetersäure, und lieſs in das Gemisch fünffach normales Natriumnitrit einlaufen, bis alles Amidoguanidin umgewandelt war, was am Auftreten freier salpetriger Säure zu bemerken ist. Die Temperatur hält man durch Kühlen mit Wasser auf ca. 40°, aber nicht höher, damit das Amidoguanidinnitrat rasch in Lösung geht. Eine Zersetzung des Diazonitrats ist dabei nicht zu fürchten. Die Flüssigkeit läſst man entweder freiwillig verdunsten, oder dampft sie bei 70° in der Luftleere ein. Hierauf zieht Alkohol aus dem Rückstande das Diazonitrat aus. Diazotiert man statt in mineralsaurer in essigsaurer Lösung, so erhält man die Diazoverbindung nicht.

Das gleiche Verfahren wird im Patent[3] folgender Art beschrieben. Man diazotiert das Amidoguanidin in Form eines seiner mineralsauren Salze mittels salpetriger Säure, und zwar so: 1 Mol. Amidoguanidin wird fest oder in Lösung mit so viel einer verdünnten Mineralsäure, z. B. Salpetersäure, versetzt, daſs ein Äquivalent freier Mineralsäure in der Flüssigkeit vorhanden ist. In diese läſst man die Lösung von 1 Mol. Nitrit, z. B. Natriumnitrit, einlaufen, während man die Temperatur des Gemisches unter 45° hält, damit keine Zersetzung der entstehenden Diazoverbindung eintritt. Bei Anwendung von Salpetersäure erhält man so durch Eindunsten und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heiſsem Alkohol das Diazoguanidinnitrat $CH_4N_4-N\equiv N.NO_3$ in Krystallen.

Wir finden im vorangehenden Näheres über:

[1] *B.* 28. 855. — [2] *Ann.* 270. 46. — [3] *D. R.-P.* 65584.

Estergewinnung und Ätherifizierung der Phenole.

Allgemeinverhalten der Ester.
Estergewinnung aus Säure und Alkohol.
" " *Säureanhydrid und Alkohol oder Alkoholat.*
" " *Säurechlorid und Alkohol oder Alkoholat.*
" *mittels wasserentziehender Mittel.*
Umsetzung von Salzen mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen, ätherschwefelsauren Salzen, Ätherphosphorsäure und Dimethylsulfat.
Ester anorganischer Säuren.
Schlufsbemerkungen.

Der Name Ester ist von GMELIN[1] eingeführt worden. Er versteht darunter die Klasse von Verbindungen, welche man sich als aus einer Säure und einem Alkohol unter Austritt von Wasser entstanden zu denken hat So liefern Ameisensäure und Methylalkohol den Ameisensäuremethylester

$$H{-}COOH + CH_3{-}OH = H{-}COO{-}CH_3 + H_2O.$$

Sehr bedauerlich ist, dafs, obgleich doch damit auf das beste festgelegt ist, was wir unter einem Ester zu verstehen haben, dennoch viele diese Verbindungen Äther nennen. Wenn man aber daran festhält, dafs Äther die Oxyde von Alkoholradikalen sind, so ist doch hier ein einfacher Weg gegeben, um in der Nomenklatur wenigstens auf diesem Gebiete Ordnung zu halten.

In nur verhältnismäfsig wenigen Fällen genügt das einfache Erhitzen einer Säure mit einem Alkohol, um den Wasseraustritt herbeizuführen und sie so

[1] *Handbuch der Chemie*, Band IV, Seite 16.

zum Ester zu vereinigen. Im allgemeinen mufs man Mittel anwenden, die diesen Wasseraustritt unterstützen. Als solche kommen besonders Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphoroxychlorid in Betracht.

Weiter erzielt man hier wie auf so vielen Gebieten des organisch-chemischen Arbeitens glänzende Erfolge, wenn man die Reaktion so abändert, dafs man sich unlösliche Salze statt Wasser bilden läfst. Um nun an Stelle von Wasser ein solches zu erhalten, benutzt man statt der freien Säuren ihr Silber- oder Bleisalz und läfst auf dieses statt der Alkohole den entsprechenden jodierten Kohlenwasserstoff wirken, also z. B. auf ameisensaures Silber Jodmethyl reagieren.

$$H{-}COOAg + CH_3.J = H{-}COO{-}CH_3 + AgJ.$$

Auch kann man statt der Silber- oder Bleisalze Kaliumsalze u. s. w. verwenden, und wir werden sehen, dafs die Wahl des Salzes durchaus nicht immer gleichgültig ist. Ebenso kann man das Halogenalkyl durch ätherschwefelsaure Salze und Dimethylsulfat ersetzen.

In anderer Weise gelangt man dadurch zum Ziel, dafs man statt der Säure das Chlorid derselben verwendet, also z. B. Acetylchlorid mit Methylalkohol zusammen giebt

$$CH_3{-}COCl + CH_3{-}OH = CH_3{-}COO{-}CH_3 + HCl.$$

Die grofse Reaktionsfähigkeit der Chloride erleichtert diese Reaktion sehr. Bei ihr entsteht also nebenbei salzsaures Gas. Noch vollkommener wird aber auch hier der Erfolg, wenn man sich ein Salz an Stelle des gasförmigen Körpers bilden läfst, was man erreicht, indem man statt der Alkohole deren Alkoholat z. B. Natriummethylat verwendet.

$$CH_3{-}COCl + CH_3{-}ONa = CH_3{-}COO{-}CH_3 + NaCl.$$

In der auch vom theoretischen Standpunkte aus den allerbesten Erfolg versprechenden Weise wird sich aber diese Reaktion vollziehen, wenn man der entstehenden Salzsäure sogleich in statu nascendi ein Alkali bietet, mit dem sie sich verbinden kann, so dafs das Bestreben der Säure, sich mit Alkali zu verbinden, zur Absicht der beiden Reste zum Ester zusammenzutreten sich geradezu hinzuaddiert. Das hierfür brauchbarste Alkali ist, wie wir vom „Acylieren“ her wissen, das Pyridin, worauf wir später nochmals zurückkommen. Im Kapitel „Acylieren“ finden wir daher die ganze weitere Ausgestaltung dieses Verfahrens für die Estergewinnung.

Auch die Gewinnung von Estern anorganischer Säuren werden wir in Betracht zu ziehen haben u. s. w., deren aufserordentliche Wichtigkeit z. B. in Form der Borsäureester von Anthrachinonderivaten erst ganz neuerdings erkannt worden ist.

Im folgenden wollen wir nun zuerst als einfachsten Fall die Gewinnung von Estern aus Säuren und Alkoholen unter Wasseraustritt bei alleinigem Einflufs der Wärme betrachten. Daran schliefst sich das Verhalten der Säureanhydride und Säurechloride gegen Alkohole und die Verwendung der Alkohole in Form von Metallalkoholaten, als welches wohl hauptsächlich Natriumalkoholat, aber auch vielleicht Magnesiumalkoholat (siehe Seite 474)

in Betracht kommt. Bei den Säurechloriden müssen auch die Sulfonsäurechloride wegen ihres besonderen Verhaltens besprochen werden.

Sodann gehen wir zur Darstellung von Estern aus Säure und Alkohol in Gegenwart wasserentziehender Mittel über. Von ihnen sind die wichtigsten für aliphatische Alkohole Salzsäure und Schwefelsäure, für Phenole Phosphoroxychlorid. Dem Alphabet nach geordnet haben folgende wasserentziehende bezw. salzsäureentziehende Mittel für die Estergewinnung Verwendung gefunden:

Kaliumbisulfat.
Phosgengas.
Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure nebst aromatischen Sulfosäuren, schweflige Säure.
Thionylchlorid.
Pyridin.

Hieran soll sich die so wichtige Umsetzung organischsaurer Salze mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen, Dimethylsulfat und ätherschwefelsauren Salzen schliefsen und den Schlufs die Darstellung von Estern anorganischer Säuren bilden.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, dafs es kaum eine zweite Gelegenheit in der ganzen chemischen Litteratur geben wird, sich zu überzeugen, auf wie verschiedene Art ein bestimmter Zweck, also hier das Esterifizieren, erreicht werden kann. Die Herstellung des technisch so wertvollen Phenolesters der Salicylsäure, welcher den Namen Salol erhalten hat, hat nämlich, um sich von den bereits patentierten Verfahren unabhängig zu machen, die Ausarbeitung einer erstaunlichen Anzahl von Methoden zu seiner Herstellung veranlafst, die wir im folgenden finden.

Allgemeinverhalten der Ester.

Hinsichtlich des Allgemeinverhaltens der Ester ist zu bemerken, dafs sie meist recht beständige destillierbare Flüssigkeiten sind. Ausnahmen hiervon sind selten. So spaltet sich der Benzoesäureisopropylester nach Linnemann[1] bei der Destillation völlig in Benzoesäure und Propylen, und dieses Verhalten kann geradezu zur Erkennung von Isopropylalkohol dienen. Anschütz und Bennert[2] teilen mit, dafs der Linksäpfelsäuredimethylester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck quantitativ in Fumarsäuremethylester und Wasser zerfällt. Weiter beobachteten sie,[3] dafs die Zimmtsäureester der Phenole bei der Destillation in den zugehörigen Kohlenwasserstoff und Kohlensäure zerfallen. Aufserdem fanden Anschütz und Selden,[4] dafs der β-Bromzimtsäureester bei 11 mm Druck unverändert übergeht, sich aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zu α-Bromzimtsäureester umlagert.

Manche Ester, wie der $\triangle^{1,5}$ Dihydroterephtalsäuredimethylester,[5] verharzen in kürzester Zeit bei Luftzutritt.

[1] *Ann.* 161. 15. — [2] *Ann.* 254. 164. — [3] *B.* 18. 1945. — [4] *B.* 20. 1383.
[5] *Ann.* 258. 18.

Estergewinnung aus Säure und Alkohol.

Von besonderem Werte in Bezug auf die Estergewinnung ohne jeden Zusatz erscheint die Mitteilung SIMONS[1] in betreff der Darstellung des Brenztraubensäureamylesters. Er liefs reine, völlig entwässerte Brenztraubensäure vom Schmelzp. 10,8° mit der theoretischen Menge Amylalkohol bei vermindertem Druck unter Anwendung eines Rückflufskühlers einige Stunden sieden. Sodann ersetzte er den aufsteigenden Kühler durch einen Kugelapparat nach LE BEL, verband ihn mit einem absteigenden Kühler und destillierte auf dem Wasserbade sehr langsam unter 10—15 mm Druck. Zuerst geht eine geringe Menge Wasser über, dann der Brenztraubensäureamylester, so dafs fast kein Rückstand bleibt, und man gewinnt 99% der theoretischen Ausbeute. Dieses günstige Ergebnis kann wohl in folgender Weise erklärt werden. Anfänglich schreitet die Esterbildung bis zu der durch das sich bildende Wasser gegebenen Grenze fort. Wird dann das Wasser abdestilliert, so finden sich Säure und Alkohol unter den günstigen Bedingungen für eine weitere Vereinigung, und weil hier das entstehende Wasser fortdauernd entfernt wird, findet die vollständige Esterifikation statt. Es liefse sich denken, dafs das Verfahren bei vielen höher als Wasser siedenden Estern mit Erfolg brauchbar ist. Vielleicht wäre es angebracht, in den Rückflufskühler ein Chlorcalciumrohr einzuschalten, oder in die Flüssigkeit trockenes Natriumsulfat zu geben, welche das sich bildende Wasser schon beim anfänglichen Sieden unter Rückflufs fortnehmen würden, was jedenfalls die Reaktion begünstigen mufs. Sicher verdient das Verfahren weiter verfolgt zu werden.

Im Anschlufs hieran hat RÖHMER[2] den Furalbrenztraubensäureäthylester $C_4H_3O—CH=CH—CO—COO—C_2H_5$ so dargestellt, dafs er äquimolekulare Mengen von Furalbrenztraubensäure mit absolutem Alkohol im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 100° erhitzte, wobei wir annehmen müssen, dafs der absolute Alkohol zugleich das wasserentziehende Mittel war. Ausschütteln der mit Wasser versetzten Flüssigkeit mit Äther liefert den gut krystallisierbaren Ester, dessen Ausbeute nicht angegeben ist, aber wohl bei einem Überschufs von absolutem Alkohol besser sein würde.

Ferner hat SALKOWSKI[3] gefunden, dafs eine allgemeine Eigenschaft der aromatischen Amidosäuren in Form ihrer Chlorhydrate ist, sich durch alleiniges Kochen mit dem Alkohol esterifizieren zu lassen. Kocht man z. B. das Chlorhydrat der p-Amidophenylessigsäure mit dem Alkohol

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2.HCl\\CH_2—COOH\end{matrix} + CH_3.OH = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2.HCl\\CH_2—COO.CH_3\end{matrix} + H_2O,$$

so erhält man hernach den Methylester. Er hat die Reaktion ausführlich mit verschiedenen Alkoholen an einer Reihe von Amidosäuren geprüft, und gefunden, dafs aromatische Amidosäuren, welche das Karboxyl nicht direkt an dem Benzolkern gebunden enthalten, beim Kochen ihrer neutralen chlorwasserstoff-bromwasserstoff-jodwasserstoffsauren und auch salpetersauren Salze mit den gesättigten einatomigen Alkoholen der Fettreihe bis zu 65% in die ent-

---

[1] *B.* 26. *R.* 769. — [2] *B.* 31. 281. — [3] *B.* 28. 1922.

sprechenden Ester verwandelt werden. Die Stellung der Amidogruppe zur kohlenstoffhaltigen Seitenkette ist hierbei ohne bemerkbaren Einflufs.

Siehe aber auch weiterhin die Gewinnung der Ester von Amidosäuren unter Zuhilfenahme von salzsaurem Gas.

Nach Erlenmeyer[1] kommt man zum Oxalsäuredimethylester $C_2O_4(CH_3)_2$ so, dafs man bei 100° getrocknete Oxalsäure in kochendem Holzgeist löst, und dann abkühlt, worauf der Ester auskrystallisiert. Und die beste Darstellung des Oxalsäurediäthylesters ist nach Frankland und Duppa folgende. 3 Teile bei 100° entwässerte Oxalsäure werden mit 2 Teilen absolutem Alkohol im Ölbade allmählich auf 100° erhitzt. Hierauf leitet man unter langsamer Steigerung der Temperatur auf 125—130° noch 2 Teile absoluten Alkohol gasförmig auf den Boden der Retorte. Bei nachheriger fraktionierter Destillation geht der reine Ester von 182—186° über.

Auch Berthelot[2] giebt an, dafs man durch Erhitzen von Stearinsäure mit Cetylalkohol den Stearinsäurecetylester erhält, welchen er durch Umkrystallisieren als Äther reinigte.

Zweibasische Säuren können auf diesem Wege saure Ester liefern. So erhält man nach Guérin[3] den Weinsäuremonoäthylester (Äthylweinsäure)

$$\begin{array}{l} CH.OH-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH.OH-COOH \end{array}$$

so, dafs man Weinsäure in kochendem absolutem Alkohol löst, und die Lösung hernach in einer Retorte bei 60—70° auf $^2/_3$ verdunsten läfst. Hierauf giebt man Wasser zu, wodurch der saure weinsaure Äthylester allmählich auskrystallisiert.

Dafs sich manche Säuren schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol, also beim kurzen Kochen mit ihm, teilweise verestern, haben wir bereits im Kapitel „Krystallisieren", Seite 114, erfahren.

Estergewinnung aus Säureanhydriden und Alkohol oder Alkoholat.

Das hervorragende Interesse an dieser Art der Esterifizierung beruht darauf, dafs sie den bei weitem bequemsten Weg abgiebt, um von Säureanhydriden zweibasischer Säuren ausgehend, zu ihren sauren Estern (zu Estersäuren) zu gelangen.

Für die Anhydride einbasischer Säuren gilt die Reaktion ebenfalls. Man erhält also durch Kochen von Essigsäureanhydrid mit Methylalkohol z. B. den Essigsäuremethylester

$$\begin{array}{l} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{array}\!\!>O + CH_3.OH = CH_3-COO.CH_3 + CH_3.COOH.$$

Wir haben diese Reaktion bereits ausführlich als „Acetylierungsmethode" kennen gelernt (siehe Seite 228). Wir wissen auch von dorther schon, dafs ein Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat sie aufserordentlich günstig beeinflufst. Damit kommen wir andererseits auch schon in das Gebiet der Kondensation (siehe dort beim Natriumacetat). Hier sei daher nur die Veresterung des Furfuralkohols auf diesem Wege angegeben. Nach Wissell und

---

[1] *J. B.* 1874. 572. — [2] *J. B.* 1858. 419. — [3] *Ann.* 22. 252.

Tollens[1] erhält man wohl den Essigsäurefurfurylester, wenn man den Alkohol mit Essigsäureanhydrid kocht, doch ist die Ausbeute besser, wenn man 10 g Furfuralkohol mit 12 g Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem Natriumacetat erhitzt. Bei der Empfindlichkeit dieses Alkohols gegenüber Salzsäure, die ihn verharzt, kann er durch ihr Einleiten in seine Lösung in Eisessig überhaupt nicht gewonnen werden.

Schon Heintz[2] verfuhr so, dafs er Bernsteinsäureanhydrid einige Stunden mit absolutem Alkohol kochte, die Flüssigkeit mit Kaliumkarbonat neutralisierte, und dann das Kaliumsalz des sauren Esters $C_2H_4<^{COO.C_2H_5}_{COOK}$ mit Äther abschied. Doch wollte die Fällung nicht erstarren.

Sehr erfreulich klingt diese Angabe also nicht gerade, aber ihre sinngemäfse Abänderung hat ein Menschenalter (34 Jahre) später zu einer tadellosen Gewinnungsmethode für saure Ester geführt. Statt das Anhydrid der zweibasischen Säure durch Kochen mit dem Alkohol als solchen in den sauren Ester, eine ziemlich unbestimmte, weil zur Bildung von Nebenprodukten sehr befähigte Zwischenstufe zwischen der Säure und dem Neutralester, überführen zu wollen, wird Natriumalkoholat benutzt, wodurch sich sogleich das Natriumsalz der Estersäure bilden mufs, in welchem nun das bewegliche Hydroxyl der zweiten Karboxylgruppe von vornherein festgelegt ist. Sehen wir uns das an den beiden Gleichungen zur Herstellung des sauren Bernsteinsäureesters (der Äthylbernsteinsäure) an:

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + C_2H_5.OH = \begin{matrix} CH_2-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + C_2H_5.ONa = \begin{matrix} CH_2-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2-COONa \end{matrix}$$

Diese neue Methode ist von Brühl[3] angegeben worden, als er sich mit der so empfindlichen Kampfersäure beschäftigte, welche zweibasisch ist. Dazu kommt, dafs diese zwei Reihen isomerer saurer Ester bildet. Die als Ortho-Verbindungen bezeichneten entstehen durch hälftige Esterifikation der Kampfersäure, während die Allo-Verbindungen durch hälftige Verseifung des Neutralesters erhalten werden. Die Methoden für das letztere Verfahren finden wir im Kapitel Verseifung. Bei der auch in Betracht kommenden Esterifikation der Kampfersäure in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen stets Gemenge von neutralen oder sauren Orthoestern, und die Trennung derselben sowie die Reingewinnung der letzteren ist immerhin eine ziemlich zeitraubende Operation. Da fand denn Brühl sein Verfahren, welches die direkte Reindarstellung dieser Orthoester in kurzer Zeit und in beliebigen Quantitäten gestattet. Das besonders wichtige daran für uns ist, worauf Brühl sogleich hinweist, dafs die Methode ganz allgemein zur Gewinnung saurer Ester von Bikarbonsäuren anwendbar ist. Auch wird sie nach ihm voraussichtlich bei Säuren von ähnlicher Konstitution wie die Kampfersäure stets zu den Estern der Orthoreihe führen. Wird also das Anhydrid der Kampfersäure unter geeigneten Bedingungen mit Natriumalkoholat zusammengebracht, so entsteht

---

[1] *Ann.* 272. 303. — [2] *Poggend. Ann.* 108. 82 (1859). — [3] *B.* 26. 284 u. 1097.

direkt das Natriumsalz des sauren Esters. Von der isomeren Alloverbindung bildet sich keine Spur, und ebensowenig entsteht Neutralester. Die Reaktion vollzieht sich somit nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}<\overset{(o)}{\underset{(al)}{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}}}>O + CH_3 . ONa = C_8H_{14}<\overset{(o)}{\begin{matrix}CO-OCH_3\\COO.Na\end{matrix}}.$$

Zur Darstellung des Natriumsalzes des o-Methylesters und o-Äthylesters wurden 15 g Kampfersäureanhydrid in ca. 50 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, und die einem Atom Natrium entsprechende Menge Metall ziemlich rasch eingetragen. Es resultiert eine klare farblose Flüssigkeit, welche nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols das Natriumsalz des sauren Esters als zerfließsliche, in Wasser ohne Rückstand lösliche Masse zurückläfst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird mit Benzin ausgeschüttelt, und aus dem Extrakt krystallisiert hernach der Methylester aus. Äthylalkohol liefert den nicht krystallisierenden Äthylester nach der gleichen Methode.

Auf demselben Wege stellte auch AUWERS[1] z. B. den sauren Ester der Tetramethylbernsteinsäure so dar, dafs ein Molekül

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.C-CO\\ |\\ (CH_3)_2.C-CO\end{matrix}\!\!>O + CH_3.ONa = \begin{matrix}(CH_3)_2.C-COO.CH_3\\ |\\ (CH_3)_2.C-COONa\end{matrix}$$

des Anhydrids der Säure in einer methylalkoholischen Lösung eines Atoms Natrium auflöste. Die Lösung wird zur Trockne gedampft, das rückständige Natriumsalz des sauren Esters in Wasser gelöst und angesäuert. Darauf scheidet sich ein Öl ab, das bald zu Krystallen des sauren Esters erstarrt. Ausbeute fast quantitativ. Der auf dem gleichen Wege dargestellte saure Äthylester erwies sich als ein nicht erstarrendes Öl, das auch in der Luftleere nicht unzersetzt flüchtig ist.

Estergewinnung aus Säurechloriden und Alkohol oder Alkoholat.

Die Leichtigkeit, mit welcher Säurechloride zur Esterbildung neigen, ist uns vom Kapitel „Acylieren" her ausführlich bekannt. Dort haben wir gesehen, mit welcher Bequemlichkeit speziell Benzoylchlorid zur Bildung von Benzoesäureestern verwendbar ist, deren grofses Krystallisationsvermögen hernach ausgenutzt wird. Vom Benzoylchlorid haben übrigens LIEBIG und WÖHLER[2] als erstem Säurechlorid konstatiert, dafs es mit Alkoholen Ester bildet.

Nach Art des Benzoylchlorids wirken nun alle möglichen Säurechloride auf Alkohole. Dasjenige, was die Methode besonders brauchbar erscheinen läfst, ist, dafs für sie die meist recht umständliche Reindarstellung der betreffenden Säurechloride nicht nötig ist, sondern dafs man an ihrer Statt ein Gemisch der zu veresternden Säure mit Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid, oder ihres Alkalisalzes mit Phosphoroxychlorid ohne weiteres auf den Alkohol wirken lassen kann. Erfahrungsgemäfs giebt doch die Darstel-

---

[1] *Ann.* 292. 180. — [2] *Ann.* 3. 249.

lung der Säurechloride gute Ausbeuten, was hier, wo diese nicht erst einer umständlichen Reinigung unterworfen werden, sich bis zum quantitativen Erfolg steigern wird, und weiter verläuft auch die Einwirkung des Säurechlorids auf den Alkohol recht günstig, so dafs als Schlufsergebnis eine sehr zufriedenstellende Esterausbeute zu erwarten ist.

Geht man noch einen Schritt weiter und verwendet statt des Alkohols oder Phenols ihr Alkoholat oder Phenolat, damit die Reaktion an Stelle von Salzsäure Chlornatrium als Nebenprodukt liefert, so werden die Ausbeuten erst recht vorzügliche werden. Diese Methode eignet sich nämlich für die Darstellung von eigentlichen Estern ebensogut wie für Phenolester und die Ester von Alkoholen noch komplizierterer Konstitution.

Hier mufs man also noch, um das Auftreten freier Salzsäure zu verhindern, den Alkohol in sein Alkoholat verwandeln. Aber diese Nebenarbeit kann man vermeiden, wenn man das Säurechlorid auf den in Pyridin gelösten Alkohol wirken läfst, wie wir Seite 224 besprachen. Diese letztere Methode liefert also mit solcher Leichtigkeit Ester, dafs wir ihre Beschreibung unter den „Acylierungsmethoden" finden. Wenn sie infolge der Einteilung des Buches auch dort hingehört, so ist sie, wenn Säurechloride zur Esterdarstellung dienen sollen, sicher eine von denen, an die man zuerst zu denken hat.

a) Anwendung reiner Chloride.

Schreder[1] erhielt durch Kochen des Chlorids der Isophtalsäure mit Phenol den Diphenylester dieser Säure.

Meyer und Jugilewitsch[2] erwärmten Phtalylchlorid und p-Nitrobenzylalkohol in berechneter Menge auf dem Wasserbade, worauf starke Salzsäureentwickelung begann, und bald hernach die Masse erstarrte. Man wäscht den Phtalyl-p-nitrobenzylester mit kalter Natronlauge und krystallisiert ihn

$$C_6H_4<{COCl \atop COCl} + 2\,C_6H_4<{NO_2 \atop CH_2.OH} = C_6H_4<{COO-CH_2-C_6H_4-NO_2 \atop COO-CH_2-C_6H_4-NO_2} + 2\,HCl$$

aus Amylalkohol oder viel Benzol um.

Bringt man gleiche Moleküle Zimtsäurechlorid[3] und Guajakol bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, und erwärmt nach 2 Stunden noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, so hat sich der Zimtsäureguajakolester gebildet, den man durch Auflösen der Masse in siedendem Alkohol nach dem Erkalten in Krystallen erhält.

Wir erfuhren (Seite 429) bei der Besprechung der verschiedenen Reaktionsfähigkeit verschieden halogenisierter Verbindungen, dafs phtalsaures Silber wohl mit Benzyljodid, aber nicht mit Benzylchlorid den Phtalsäurebenzylester giebt, wie Meyer und Jugilewitsch konstatierten. Weit bequemer kamen sie aber auf dem Wege[4] zu ihm, dafs sie in Benzylalkohol die für die Bildung von Natriumbenzylat berechnete Menge Natrium auflösten, und nachdem alles gelöst und die Masse fest geworden war, allmählich die theoretische Menge Phtalylchlorid zufügten. Die Reaktion tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, zu ihrer Vollendung erhitzten sie auf dem Wasserbade bis zum Ver-

[1] *B.* 7. 708. — [2] *B.* 30. 783. — [3] *D. R.-P.* 62176. — [4] *B.* 30. 782.

schwinden des Chloridgeruchs. Die Masse gab jetzt an Äther ein Öl ab, das in der Hauptsache aus Phtalsäurebenzylester bestand.

Auf demselben Wege stellten sie den Phtalsäurecetylester dar, indem sie Natrium in den im Ölbade bei 110° geschmolzenen Cetylalkohol eintrugen. Zur Natriumverbindung brachten sie dann allmählich die nötige Menge Phtalylchlorid. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Umsetzung bald beendet. Man versetzt hierauf mit verdünnter Natronlauge und nimmt mit Äther auf, welcher den Ester krystallisiert hinterläfst. Ganz in derselben Art bekamen sie auch Tetrachlorphtalsäurebenzylester und Tetrachlorphtalsäurecetylester. Selten wird man von dieser einfachen Methode abweichen, wie es Emery[1] gethan, der Bernsteinsäuredimethylester durch Einwirkung von Succinylchlorid auf trockenes Natriummethylat in ätherischer Lösung gewann.

b) Verhalten der Sulfochloride.

Hier ist darauf hinzuweisen, dafs die Sulfochloride sich etwas anders wie die eigentlichen Säurechloride gegenüber Alkoholen verhalten. Es ist das schon lange bekannt. Schiaparelli[2] empfahl 1881, weil er meinte, dafs sie schwächer als die eigentlichen Chloride reagieren, ihre Einwirkung auf Phenole durch die kondensierende Kraft von Zinkstaub oder Chlorzink zu unterstützen. Doch liegen die Verhältnisse also anders und man erhält, wie Krafft und Roos[3] fanden, die Ester der zu ihnen gehörigen Säuren nur dann, wenn man das Sulfochlorid im mehrfachen Gewichte des betreffenden Alkohols in der Kälte auflöst, und die Mischung in einem kühlen Raum stehen läfst, bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden ist. Erwärmung hat man hierbei durchaus zu vermeiden.

So verliert eine Mischung von 1 Teil Benzolsulfochlorid und 3 Teilen Methylalkohol den widrigen und penetranten Geruch des Sulfochlorids nach 4—5tägigem Stehen, und in der Lösung befindet sich dann Benzolsulfosäuremethylester $C_6H_5-SO_3.CH_3$. Giefst man nunmehr in Eiswasser, so scheidet sich der Ester als schweres Öl ab, das man mit Äther aufnimmt, bei niedriger Temperatur trocknet, und durch Destillation im luftverdünnten Raume rein erhält.

Dieses so interessante Verhalten der Sulfochloride kommt ihnen, wie es scheint, recht allgemein zu, so berichtet Heffter[4], dafs man auch den Anthracensulfosäuremethylester, $C_{14}H_9.SO_2.OCH_3$ nicht ohne weiteres durch Kochen oder Überhitzen des Chlorids mit dem Alkohol bekommt, da sich dabei die freie Säure neben einem Alkyläther bildet. Man erhält aber den Methylester der Anthracensulfosäure durch inniges Verreiben und tagelanges Stehenlassen des Sulfochlorids (3 g) mit wasserfreiem Methylalkohol (1 Liter) bei niedriger Temperatur. Die klare Reaktionsflüssigkeit wird in Eiswasser gegossen, wodurch eine gelblich-weifse, flockige Ausscheidung entsteht, die nach dem Trocknen mehrmals aus Chloroform umkrystallisiert wird.

Sobald man nämlich Sulfochloride mit Alkoholen in der Hitze behandelt, treten Umsetzungen anderer Art ein. So liefert Naphtalinsulfochlorid, mit

---

[1] *B.* 22. 3185. — [2] *J. B.* 1881. 539. — [3] *B.* 26. 2823.
[4] *B.* 28. 2261.

Methylalkohol auf 120° im Einschlufsrohr erhitzt, β-Naphtalinsulfosäure. Die Weiterverfolgung dieser merkwürdigen Reaktion liefs KRAFFT und ROOS schliefslich in diesen Sulfosäuren ein Äthergewinnungsmittel nach Art der Schwefelsäure entdecken, worüber wir das Nähere Seite 553 finden.

Also bei Sulfochloriden wird man gewifs gut thun, zur Umsetzung statt der Alkohole Natriumalkoholate zu verwenden.

So erwärmte ERDMANN[1] 13 g fein zerriebenes Nitronaphtalinsulfochlorid mit 90 ccm trockenem Methylalkohol, und gab zu dem Gemisch allmählich eine Lösung von 1,3 g metallischem Natrium in 25 ccm Methylalkohol unter Umschütteln zu. Beim Eingiefsen in Wasser schied sich der Ester sofort quantitativ in Krystallen aus.

Wie man ohne Reindarstellung der Chloride der Säuren zu ihren Estern kommt, ersehen wir aus den folgenden Mitteilungen, bei denen für diesen Zweck Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid, welches letztere das im Laboratorium beliebteste ist, Verwendung finden. Beim Phosphoroxychlorid finden wir auch gleich die allgemeine Methode zur Darstellung der Phenylester mit seiner Hilfe, die nicht auf vorausgehender Chloridbildung beruht, wenn sie nicht von Salzen ausgeht (siehe Seite 363).

a) Phosphoroxychlorid.

Phosphoroxychlorid ist sicher das zur Herstellung von Phenolestern, aber nur von diesen und nicht von sonstigen Estern, geeignetste Mittel. Es kann unerfreuliche Nebenwirkungen veranlassen, wie wir sehen werden. Dieses ist vielleicht insofern der allgemeineren Beachtung wert, als, wenn man Säuren, was, wie vorangehend dargelegt, häufig der Fall ist, durch Mischen mit Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid verwandelt, und die Mischung zwecks der Estergewinnung in den Alkohol giefst, auch hier Phosphoroxychlorid, welches sich aus dem Pentachlorid gebildet hat, vorhanden ist.

Säuren der Fettreihe und der aromatischen Reihe geben nach NENCKI mit Phenolen, sei es unter Einwirkung der Wärme allein oder bei Anwendung von wasserentziehenden Mitteln wie Schwefelsäure, Chlorzink, Aluminiumchlorid unter Austritt von Wasser Ketone, also nicht Ester. So entsteht z. B. durch Erhitzen von Essigsäure mit Resorcin und Chlorzink das Resacetophenon.[2] Durch mehrstündiges Erwärmen von Salicylsäure mit Resorcin auf 200° ist das Salicylresorcin, durch Behandeln von Salicylsäure und Phenol mit Zinnchlorid das Keton Salicylphenol[3] erhalten worden.

Weiter hat nun NENCKI[4] gefunden, dafs, wenn fette und aromatische Säuren mit Phenolen und Naphtolen, statt mit den genannten Mitteln, in Gegenwart von Phosphoroxychlorid als wasserentziehendem Mittel erhitzt werden, dann nicht Ketone, sondern Säureester entstehen. So erhält man z. B. beim Zusammenschmelzen molekularer Mengen von Salicylsäure und Phenol und Erwärmen der Mischung mit Phosphoroxychlorid auf 120 bis 130° den Salicylsäurephenylester

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + C_6H_5.OH = C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COO.C_6H_5\end{matrix} + H_2O.$$

[1] *Ann.* 275. 245. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 23. 147. — [3] *B.* 14. 658.
[4] *D. R.-P.* 38973 und *J. pr. Ch.* 2. 25. 282.

Ein genaues Studium der hierbei stattfindenden Vorgänge hat ergeben, dafs bei der Reaktion 2 Mol. Säure, 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Phosphoroxychlorid zusammenwirken nach der Gleichung

$$2\left(C_6H_4<^{OH}_{COOH}\right) + 2(C_6H_5.OH) + POCl_3 = 2\left(C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5}\right) + HPO_3 + 3HCl$$

und nicht etwa 3 Mol. Säure, 3 Mol. Phenol und 1 Mol. Phosphoroxychlorid, in welch letzterem Falle gewöhnliche Phosphorsäure (H_3PO_4) auftreten müfste nach der Gleichung

$$3\left(C_6H_4<^{OH}_{COOH}\right) + 3(C_6H_5.OH) + POCl_3 = 3\left(C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5}\right) + H_3PO_4 + HCl,$$

was nicht geschieht.

Die ganze Reaktion verläuft nun wiederum viel glatter und einfacher, wenn man dafür sorgt, dafs die bei obigem Prozefs auftretende Metaphosphorsäure, welche im freien Zustande leicht zur Bildung grofser Mengen von Phosphorsäurephenylestern Veranlassung giebt, und die Salzsäure werden sofort an Metalle gebunden. Diese Bedingung läfst sich hier sehr bequem dadurch erfüllen, dafs man statt freier Salicylsäure und freien Phenols deren Natriumverbindungen oder andere Metallsalze anwendet, wie dies folgende zwei Gleichungen veranschaulichen:

$$2\left(C_6H_4<^{OH}_{COONa}\right) + 2(C_6H_5.OH) + POCl_3 = 2\left(C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5}\right) + NaPO_3 + NaCl + 2HCl.$$

$$2\left(C_6H_4<^{OH}_{COONa}\right) + 2(C_6H_5.ONa) + POCl_3 = 2\left(C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5}\right) + NaPO_3 + NaCl.$$

Die Ausführung des Verfahrens ist dann die, dafs man die Natriumverbindungen der Salicylsäure und Phenole oder Naphtole mit Phosphoroxychlorid zusammenschmilzt. Die Temperatur ist im Original nicht angegeben. SEIFERT[1] erhitzte bei seiner Saloldarstellung auf diesem Wege auf 135°.

Immer wieder werden wir daran erinnert, von welchem Vorteil es ist, bewegliche Gruppen, die von Einflufs auf den Verlauf der Reaktion sein könnten, zur Ausscheidung dieses Einflusses festzulegen.

Selbst acylierte Amidophenole soll man auf diese Art leicht mit Säuren zu Estern vereinigen können. Dazu verfährt man z. B. folgender Art:[2] 1,51 kg (Phenacetin) Acetylparaamidophenol $C_6H_4<^{NH.C_2H_3O}_{OH}$, 1,38 kg Salicylsäure $C_6H_4<^{COOH}_{OH}$ (an deren Stelle man aber wohl besser salicylsaures Kalium nähme?) und 0,77 kg Phosphoroxychlorid werden in einem mit Rührwerk versehenen Kessel 1 bis 2 Stunden bezw. so lange, bis die Salzsäureentwickelung beendet ist, auf 120—130° erhitzt. Die Schmelze wird mit warmem Wasser behandelt und das schwerlösliche Acetylamidosalol

$$C_6H_4<^{COO-C_6H_4-NH.C_2H_3O}_{OH}$$

abfiltriert. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter eventuellem Tierkohle-

[1] *J. pr. Ch.* 2. 31. 467. — [2] *D. R.-P.* 69289.

zusatz erhält man es in weifsen Krystallen. Zweckmäfsiger ist es, die angegebenen Ingredienzien mit einem indifferenten Lösungsmittel anzuschlämmen, z. B. mit 200—500 ccm Benzol, welches sich beim Erhitzen verflüchtigt und so wiedergewonnen werden kann.

Kreis[1] stellt mittels des Phosphoroxychlorids, ausgehend vom weinsauren Kalium, den Weinsäurediphenylester so dar:

$$\begin{matrix} CH.OH-COOH \\ | \\ CH.OH-COOH \end{matrix} + 2C_6H_5.OH = \begin{matrix} CH.OH-COO.C_6H_5 \\ | \\ CH.OH-COO.C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O,$$

dafs er durch längeres Erwärmen bei 110° völlig getrocknetes neutrales Kaliumtartrat im molekularen Verhältnis mit der doppelten molekularen Menge von reinem krystallisierten Phenol und etwa $^1/_3$ der nötigen Menge Phosphoroxychlorid (im ganzen $^4/_3$ der molekularen Menge) in einem Kolben gut mischt, der mit einem Bunsenventil verschlossen wird. Man erhitzt hierauf den Kolben 15 Stunden auf dem Wasserbade, und giebt in Pausen von etwa einer Stunde das übrige Phosphoroxychlorid portionsweise zu. Nach Einbringung des letzten Anteils erhitzt man noch weitere fünf Stunden. Der Kolbeninhalt ist nach dem Erkalten ein homogener Brei, wird in viel kaltes Wasser eingetragen und tüchtig umgerührt, worauf man absetzen läfst. Es scheidet sich dann ein dünnes Öl am Boden ab, welches, sobald die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist, abgezogen wird. Man giebt nun wiederum Wasser auf das Öl, neutralisiert mit Ammoniak und wäscht wiederholt mit Wasser. Das Öl verdickt sich allmählich und erstarrt schliefslich nach mehrmaligem Aufgiefsen von Alkohol zur Entfernung des Wassers beim Verreiben mit absolutem Alkohol zu Weinsäurediphenylesterkrystallen.

Die Versuche, den Körper durch Einwirkung von Natriumtartrat auf Phenol bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu erhalten, ergaben kein Resultat. Das erhaltene Öl konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden; wieder einmal ein Beispiel für die glattere Reaktionsfähigkeit von Kaliumsalzen.

Wie Weiss[2] mitteilt, kommt es vor, dafs, wenn man bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorids wesentlich über 100° hinausgeht, manchmal ein neuer Körper aus dem Phenolester unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser gebildet wird. So verhält sich z. B. der Phenolester der Benzoylamidophenylessigsäure. Man kommt zu ihm, wenn man Benzoylamidophenylessigsäure mit der theoretischen Menge Phenol zusammenschmilzt und allmählich Phosphoroxychlorid bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur zugiebt.

$$C_6H_5-CH<\begin{matrix} NH.CO.C_6H_5 \\ COO.C_6H_5 \end{matrix} = C_{21}H_{17}NO_3.$$

Er bildet bei 131° schmelzende Krystalle. Man erhält den Körper aber nicht, sondern sein inneres Anhydrid, wenn 2 kg Benzoylamidophenylessigsäure[3] mit 0,8 kg Phenol zusammengeschmolzen und in die auf 90° erkaltete Flüssigkeit schnell 0,7 kg Phosphoroxychlorid eingetragen werden. Dann tritt ebenfalls ziemlich heftige Entwickelung von Salzsäure ein, und wird nun das Gemisch im Ölbade innerhalb kurzer Zeit auf 140° gebracht, so hält diese Salzsäurentwickelung fast bis zuletzt an. Die Schmelze, welche in der Hitze dickflüssig, in der Kälte fest ist, und jetzt den neuen Körper enthält, wird

[1] *D. R.-P.* 101860. — [2] *B.* 26. 1699. — [3] *D. R.-P.* 55027.

hernach in Alkohol gelöst. Der Lösung wird sodann Wasser zugesetzt, bis keine Abscheidung mehr erfolgt, worauf der anfangs ölige Niederschlag bald zu Krystallen vom Schmelzpunkt 101° und der um H_2O ärmeren Formel $C_{21}H_{15}NO_2$ erstarrt.

Ist sowohl im Kern der Säure wie des Phenols, welche durch Phosphoroxychlorid verestert werden sollen, reichlich Halogen vorhanden, so kann Atomwanderung[1] eintreten; denn, wenn man in seiner Gegenwart Dibromsalicylsäure mit p-Bromphenol verestert, so entsteht der Phenolester der Tribromsalicylsäure, ist also das Halogen aus dem Phenol in die Säure gewandert.

$$C_6H_2.Br_2.OH.COOH + C_6H_4Br.OH = C_6H.Br_3.OH.COO.C_6H_5 + H_2O.$$

Man schmilzt hierzu Dibromsalicylsäure und p-Bromphenol im Verhältnis von 1 Mol. auf 1 Mol. bei 200° zusammen, läfst die Temperatur auf 210° steigen und fügt tropfenweise $^1/_3$ Mol. Phosphoroxychlorid hinzu. Während der Reaktion läfst man das Thermometer wieder bis auf 200° fallen und hält diese Temperatur bis zum Ende der Reaktion aufrecht. Zur Entfernung der Phosphorsäure und etwa unveränderter Dibromsalicylsäure, sowie von p-Bromphenol kann das Produkt mit Sodalösung gekocht und der Rückstand, welcher jetzt Tribromsalicylsäurephenylester ist, aus Eisessig umkrystallisiert werden. Die angewandte hohe Temperatur ist zum Gelingen der Reaktion durchaus nötig und wohl Mitursache der Atomwanderung.

b) Phosphorpentachlorid.

Wenn andere Methoden der Esterifizierung wenig angebracht scheinen, wird man sich also oft mit Nutzen der nicht weiter gereinigten Chloride der Säuren bedienen. So steht es z. B. um die Terephtalsäure, die sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol nur schlecht durch Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung verestern läfst. Dagegen liefert sie nach v. Baeyer[2] ihren Methylester in guter Ausbeute, wenn sie mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt, und die so erhaltene Flüssigkeit in überschüssigen Methylalkohol eingetragen wird. Aus dem Holzgeist scheidet sich der Ester sehr bald infolge seiner Schwerlöslichkeit fast vollständig ab. Auf dieselbe Weise gewann Rupp[3] den Methylester der Dichlormukonsäure. Auch dieser fiel grofsenteils direkt aus dem Holzgeist aus; der Rest wurde auf Wasserzusatz erhalten.

An Stelle der freien Säuren kann man natürlich auch von geeigneten Salzen derselben ausgehen. So fand Laar,[4] dafs dimethylsulfanilsaures Barium selbst auf dem Wasserbade nur langsam von Phosphorpentachlorid angegriffen wird, während das Kaliumsalz schon beim Zusammenmischen in Reaktion tritt. Das mit des letzteren Hilfe erhaltene Gemisch trug er statt in Alkohol in Natriumäthylatlösung ein, weil es die Ausbeuten verbesserte. Hierauf gofs er das ganze in Wasser, worauf sich der Dimethylsulfanilsäureester abschied.[5]

Auch ist Phosphorpentachlorid zur Herstellung von Salicylsäureestern geeignet, was in Rücksicht auf die Hydroxylgruppe der Salicylsäure auffällig

---

[1] *D. R.-P.* 96105. — [2] *Ann.* 245. 140. — [3] *Ann.* 256. 7.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 20. 263. — [5] *D. R.-P.* 70519.

erscheinen mufs. Siehe jedoch etwas ähnliches auf Seite 369. Man giebt[1] z. B. zu einem Gemenge von 128 kg p-Chlorphenol und 138 kg Salicylsäure bei einer Temperatur von ungefähr 140° 52 kg Phosphorpentachlorid. Nach beendigter Salzsäureentwickelung wäscht man das Reaktionsprodukt mit Wasser und Sodalösung und krystallisiert darauf aus Alkohol um. Man erhält so Salicylsäure-p-Chlorphenylester $C_6H_4<^{COO.C_6H_4Cl}_{OH}$. Die Reaktion gelingt ebenfalls mit o- und m-Chlorphenol, Jodphenol Dijodphenol u. s. w.

Auch nach NENCKI kann man zur Gewinnung von Phenylestern an Stelle des Phosphoroxychlorids Phosphorpentachlorid verwenden, indem man z. B. 3 Mol. Salicylsäure, 3 Mol. Phenol und 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammenschmilzt. Hier wirkt das Phosphorpentachlorid also ebenfalls nicht so, dafs es die Hydroxylgruppe der Salicylsäure beeinflufst oder das Chlorid der Säure bildet, welches dann auf das Phenol einwirkt. Die Reaktion verläuft vielmehr nach der Gleichung:

$$3\left(C_6H_4<^{OH}_{COOH}\right) + 3(C_6H_5.OH) + PCl_5 = 3\left(C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5}\right) + HPO_3 + 5HCl.$$

Auch hier wird man jedenfalls, wie bei der Verwendung von Phosphoroxychlorid nach NENCKIS Methode, besser von den Natriumverbindungen der Säuren und Phenole ausgehen.

c) Phosphortrichlorid.

Die Veresterung der Ölsäure und Stearinsäure mit Kreosot, Guajakol und Kreosol gestaltet sich bei Verwendung von Phosphortrichlorid folgender Art.[2] 85 Teile Kreosot (Apothekerware) werden mit 170 Teilen Ölsäure gemischt und der Mischung 40 Teile Phosphortrichlorid zugesetzt, worauf dieses Gemenge allmählich im Ölbade auf 135° zu erwärmen ist. Auf dieser Temperatur wird es so lange gehalten, bis die Salzsäureentwickelung zu Ende ist. Das Reaktionsprodukt wird sodann durch Waschen mit Wasser von Säuren und Nebenprodukten befreit und stellt hierauf ein gelbes Öl dar. Auch kann man nach dem gleichen Verfahren die Ester anderer Säuren, welche aus Fettstoffen isolierbar sind, gewinnen[3] und so zu kaprinsaurem Guajakol, cerotinsaurem Kreosol, sebacinsaurem Kreosot u. s. w. gelangen.

Estergewinnung mittels wasserentziehender Mittel.

Wir gehen nun zu den Esterifizierungsmethoden über, bei denen die Seite 526 genannten wasserentziehenden oder in ähnlichem Sinne wirkenden Mittel zur Anwendung gelangen.

a) Kaliumbisulfat.

Kaliumbisulfat wird man nach Art der freien Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel für Ätherbildung nur in besonderen Fällen benutzen.

---

[1] *D. R.-P.* 38973. — [2] *D. R.-P.* 70483. — [3] *D. R.-P.* 71446.

Dafs es brauchbar ist, beweist folgende Mitteilung. Man[1] erhält, wenn man 9 Teile Phenol, 3 Teile Methylalkohol, 14 Teile Kaliumbisulfat einige Stunden im Einschlufsrohr auf 150—160° erhitzt, aus dem Phenol Anisol (Phenolmethyläther).

$$C_6H_5—OH + CH_3—OH = C_6H_5—O—CH_3 + H_2O.$$

Aber sicher kann man diesen Körper z. B. viel bequemer aus Phenolkalium und Dimethylsulfat oder Jodmethyl erhalten.

b) Phosgengas.

Auffällig ist, dafs Phosgengas[2] $COCl_2$ geeignet ist, auf ein Gemisch aus dem Natriumsalz einer Säure und dem Natriumsalz eines Phenols (vielleicht auch gewöhnlichem Alkoholat) so einzuwirken, dafs sich ein Phenolester bildet. Das Verfahren mag in Ausnahmefällen seinen Werth haben. Im allgemeinen wird man für die Gewinnung der Phenolester das Phosphoroxychlorid (siehe bei diesem) vorziehen.

Mischt man also 58 kg Phenolnatrium mit 80 kg salicylsaurem Natrium in gepulvertem Zustande in einem mit Rührwerk und Rückflufsrohr versehenen eisernen Kessel innigst, und setzt sie hier der Einwirkung von Phosgengas aus, so vollzieht sich unter erheblicher Erhitzung eine lebhafte Reaktion, welche nach dem Erkalten des Gefäfses durch mäfsiges Erwärmen zu Ende geführt wird. Der nach der Gleichung

$$C_6H_4<^{OH}_{COONa} + C_6H_5ONa + COCl_2 = C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5} + 2NaCl + CO_2$$

entstandene Salicylsäurephenylester (Salol) wird am besten durch Wasserdampf übergetrieben.

Wir kommen nun zu der, wenn der Ausdruck erlaubt ist, sehr merkwürdigen Fortsetzung, die diese Reaktion finden kann. Mittels Phosgengas kann man also zum Salicylsäurephenylester $C_6H_4<^{COO.C_6H_5}_{OH}$ kommen. Aber Phosgengas selbst kann noch ganz anders, nämlich so auf Hydroxylgruppen wirken, dafs unter Bildung von Salzsäure neutrale Kohlensäureester entstehen, indem das Phosgen nicht im Sinne der voranstehenden Gleichung eingreift, sondern sich als solches an der Reaktion beteiligt. (Es ist wohl anzunehmen, dafs diese zweite Reaktion neben der ersten im Verfahren des obigen Patentes herläuft und so die Darstellung von Salol auf diesem Wege zu einer wenig erfreulichen macht.) Die Ausnutzung dieser zweiten Reaktion braucht natürlich nun nicht gerade mit dem Salol als Ausgangsmaterial durchgeführt zu werden, sondern man soll einem anderen Patente[3] zufolge den Kohlensäureester des Brenzkatechins, als eines Bioxybenzols, sowie seiner Monoalkyläther (z. B. Äthyl-, Propyl-, Isopropyläther) erhalten, wenn man diese Phenole oder Phenoläther als solche oder in Form ihrer Salze mit Phosgen, eventuell im Druckgefäfs und bei Gegenwart eines als Lösungsmittel dienenden indiffe-

[1] *D. R.-P.* 23775. — [2] *D. R.-P.* 39184.
[3] *D. R.-P.* 72806.

renten Stoffes wie Benzol behandelt, wobei sich die Reaktion nach folgender Gleichung vollzieht:

$$2C_6H_4<^{OH}_{OC_2H_5} + COCl_2 = CO<^{O.C_6H_4.OC_2H_5}_{O.C_6H_4.OC_2H_5} + 2HCl.$$

Diese Kohlensäureester sind im Wasser unlöslich und können aus Alkohol und Äther umkrystallisiert werden.

c) Salpetersäure.

Wolffenstein[1] führt als Beweis der leichten Esterifizierbarkeit der Glutarsäure $CH_2<^{CH_2-COOH}_{CH_2-COOH}$ an, dafs sie augenblicklich schon durch Erwärmen einer alkoholischen Glutarsäurelösung mit einigen Tropfen Salpetersäure vor sich geht. Es sei darauf hingewiesen, dafs die Lagerung ihrer Karboxylgruppen an die in der Phenylessigsäure $C_6H_5-CH_2-COOH$ erinnert siehe das Meyersche Veresterungsgesetz bei der Salzsäure Seite 540), da ja hier auch die Karboxyle an je einer Methylengruppe sitzen, die ihrerseits mit einem gröfseren Atomkomplex verbunden ist.

d) Salzsäure.

Die bequeme Anwendbarkeit der Salzsäure in Gasform läfst ihre Benutzung als das in den Laboratorien am häufigsten verwertete Veresterungsmittel leicht verständlich erscheinen. In den meisten Fällen führt sie auch zum Ziele.

Nur für die Zwecke des Ersatzes des Hydroxylwasserstoffs des Phenols durch einen Alkylrest ist sie nicht verwendbar, es ist das ja aber auch keine Veresterung im eigentlichen Sinne, wenn auch noch viele sie dazu rechnen. Äther des Phenols sind auf diesem Wege nicht gewinnbar, selbst die Pikrinsäure,[2] das Trinitrophenol $C_6H_2<^{OH}_{(NO_2)_3}$, welche doch in ihrer Acidität sich schon den Mineralsäuren nähert, bleibt mit Alkohol übergossen beim Einleiten von salzsaurem Gas auch in der Siedehitze ganz unverändert.

Es sei hervorgehoben, dafs das nur für das Phenol selbst, welches ja häufig eine Ausnahmestellung einnimmt, aber nicht für Naphtol u. s. w. gilt. Diese letzteren Körper kann man, wenn auch schlecht, mit Salzsäure verestern, wendet aber hier besser Schwefelsäure an, wie wir bei dieser erfahren werden. Die weit bessere Ausbeute, welche gerade sie liefert, ist wohl nur darauf zurückzuführen, dafs beim Kochen der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit im offenen Gefäfs eine höhere Temperatur im zu esterifizierenden Gemisch, als wenn man in die alkoholische Lösung salzsaures Gas leitet oder geleitet hat, erzielt wird. So mag denn ganz abgesehen von Naphtolen u. s. w. Schwefelsäure bei schwer esterifizierbaren Säuren aus dem angegebenen Grunde ebenfalls den Vorzug vor der Salzsäure verdienen, was von vornherein zu bemerken nicht unterlassen sei. Die Ausnutzung der bei diesen Verfahren gegebenen bequemen Gelegenheit, die organischen Säuren in statu nascendi

---

[1] *B.* 25. 2780. — [2] *B.* 25. 1795.

auf den Alkohol wirken zu lassen, indem man den Alkohol statt auf die Säure auf eines ihrer Salze giefst, pflegt die Ausbeuten sehr zu verbessern. Beider Veresterung von Säuren mittels des salzsauren Gases ist die Methode weniger im Gebrauch, als sie verdient. Bei der Veresterung mit Schwefelsäure ist sie mehr in Übung, wie wir finden werden.

Weiter haben wir zur Ausschliefsung unnützer Versuche von vornherein darauf hinzuweisen, dafs manche Karboxylgruppen in ganz gesetzmäfsiger Weise durch ihre Nachbargruppen an ihrer Veresterungsfähigkeit auf diesem Wege gehindert werden. (Will man sie dennoch verestern, so wird man etwa ihr Silbersalz mit Jodalkyl behandeln, also zu verestern sind sie trotzdem.) Dieses merkwürdige Gesetz ist von V. Meyer[1] aufgefunden worden und besagt, dafs, wenn die zwei Orthostellungen neben der Karboxylgruppe in einer substituierten Benzoesäure durch Radikale, wie Br, NO_2, CH_3, COOH u. s. w. besetzt sind, die Säure durch Alkohol und Salzsäure nicht esterifizierbar ist.

Von den beiden isomeren Dibrombenzoesäuren:

COOH, Br, Br und COOH, Br, Br

giebt die erstere über 90 % Ester, die zweite gar keinen Ester.

Die drei Säuren der Mellithsäuregruppe:

COOH, COOH, COOH, COOH, COOH, COOH — Mellithsäure,

COOH, COOH, COOH, COOH — Pyromellithsäure,

COOH, COOH, COOH, COOH — Prehnitsäure

zeigen folgendes, von V. Meyer vorhergesehene Verhalten:

Mellithsäure giebt gar keinen Ester, Pyromellithsäure giebt glatt einen neutralen Tetramethylester, die isomere Prenithsäure giebt nur einen zweifachsauren Dimethylester.

Vergleicht man weiter die Formel der Benzoesäure mit derjenigen ihrer nicht esterifizierbaren Homologen, von denen nur das in Betracht kommende Stück wiedergegeben ist:

H–C–C(COOH)–C–H und R–C–C(COOH)–C–R

so ergiebt sich, dafs der Unterschied in ihrem Verhalten bei der Esterifizierung kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller sein kann. Beide Säuren unterscheiden sich dadurch, dafs im ersten Falle Wasserstoff — d. i. das leichteste aller bekannten Radikale — mit den beiden, dem Karboxyl benachbarten

---

[1] *B.* 27. 1586.

Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, im anderen Falle aber ein viel schwereres Radikal R.

Vergleicht man auch die Formeln der Benzoesäure und Phenylessigsäure:

```
                COOH                              COOH
                 |                                 |
                 |                                CH2
       H\     /C\     /H      und       H\     /C\     /H
          \C/      \C/                     \C/      \C/
```

und giebt man zu, dafs auch der Wasserstoff einen, wenn auch infolge seines kleinen Atomgewichts nur geringen, hemmenden Einflufs auf die Esterifizierung ausüben mufs, so erkennt man, dafs die Phenylessigsäure bei weitem leichter esterifizierbar sein mufs als die Benzoesäure. Das ist nun wirklich der Fall, denn bereitet man sich eine Lösung von Phenylessigsäure in Methylalkohol, welcher 3% Salzsäure enthält, so ist schon nach 5 Minuten langem Stehen bei 0° ca. 50% Ester[1] gebildet.

Seine Beobachtung hat V. Meyer geradezu zur Trennung isomerer Säuren, deren eine diesem Gesetz zufolge veresterte, während die andere es nicht that, benutzt, denn die letztere geht ja dann nach dem Verestern in Alkali über. Auch Eckstand[2] erwähnt, dafs die β-Dinitronaphtoesäure in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäure verestert, während die 5-8-Dinitronaphtoesäure so nicht verestert wird. Er konnte die beiden daher nach diesem Verfahren trennen, indem er die Lösung nach dem Esterifizieren eindampfte und den Rückstand mit Soda extrahierte.

Bis zum Jahre 1895 hat man für nötig gehalten, die alkoholische Lösung der Säuren völlig mit salzsaurem Gas zu sättigen. In diesem Jahre zeigte E. Fischer, dafs in den meisten Fällen ein Alkohol mit 3% Salzsäure bereits genügt (siehe Seite 546).

Die Darstellung trockenen salzsauren Gases haben wir ausführlich Seite 377 erörtert. Man nehme zum Auflösen der Säure, wenn man in alter Art arbeiten will, nicht unnütz viel absoluten Alkohol, weil bei der enormen Löslichkeit des Gases in Alkohol das Absättigen der Lösung sonst überflüssigerweise gar sehr viel Zeit erfordert.

Statt von den freien Säuren kann man also ganz allgemein von den Salzen der betreffenden Säuren ausgehen, diese im wasserfreien Alkohol suspendieren und nunmehr die Salzsäure einleiten.[3]

Da fast alle Ester, abgesehen von Amidoestern, in Wasser so gut wie unlöslich sind, gewinnt man sie, nachdem die Flüssigkeit mit salzsaurem Gas gesättigt ist und wohl auch längere Zeit damit gestanden hat, durch Eingiefsen in viel Wasser, worauf sie sich als Öle abscheiden. Falls sie ein wenig löslich sind, mufs das Wasser mit Äther ausgeschüttelt werden. Zugabe von Kaliumkarbonat zum Wasser erleichtert das Ausschütteln meist bedeutend, da alle Ester in einer starken Pottaschelösung noch weit weniger löslich zu sein pflegen.

Aus den Ölen erhält man den gröfsten Teil von ihnen durch fraktionierte Destillation im reinen Zustande, indem sie, wenn sie nicht von Ausgangs-

[1] *B.* 28. 3198. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 38. 267. — [3] *Ann.* 52. 283.

materialien mit allzu komplizierter Strukturformel herstammen, meist bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt flüchtig sind.

Ist das Ausgangsmaterial eine feste Säure gewesen, so mufs man das durch Eingiefsen in Wasser erhaltene Öl mit alkalischem Wasser waschen, um den nicht veresterten Teil derselben — die Veresterung nach dieser Methode verläuft durchaus nicht quantitativ — zu entfernen. Läfst man ihn darin, so scheidet er sich nämlich während der Destillation in festem Zustande aus und veranlafst meist das Springen der Kolben.

Weiter kann man vor dem Eingiefsen in Wasser erst auf dem Wasserbade den gröfsten Teil der Salzsäure und des Alkohols entfernen. Auch kann man die Säure mit Bariumkarbonat z. B. abstumpfen.

Zölffel[1] leitete z. B. in einer Lösung von 5 g Gallussäure in 25 ccm absoluten Alkohol Salzsäure bis zur Sättigung, dampfte die Lösung zum dünnen Sirup ab, und brachte nach Zugabe von Bariumkarbonat auf dem Wasserbade zur Trockne. Der zerriebene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol extrahiert, und sein aus Wasser umkrystallisierter Rückstand erwies sich als der gesuchte Ester von der Formel $C_6H_2.(OH)_3.COO.C_2H_5 + 2^1/_2H_2O$, dessen an und für sich sehr auffällige Löslichkeit in Wasser und dessen Krystallwassergehalt wohl dem überwiegenden Einflufs der drei Hydroxylgruppen zuzuschreiben sind. Man sehe aber weiterhin die weit besseren Ergebnisse eines patentierten Verfahrens zur Darstellung dieser Verbindung, bei dem Schwefelsäure zur Anwendung kommt.

Anschütz und Pictet[2] machen darauf aufmerksam, dafs manche Ester beim Eingiefsen in Wasser bereits partiell verseift werden, so Weinsäureester und Traubensäureester, wodurch es unmöglich ist, sie auf diese Art säurefrei und neutral zu gewinnen. Man kommt aber zu denselben (abgesehen von anderen Arten der Darstellung, wie mit Hilfe der Silbersalze, siehe weiterhin) durch fraktionierte Destillation der mit Salzsäure gesättigten Lösungen, welche, wenn nötig, im luftverdünnten Raum ausgeführt wird. Die Bildung der Ester beruht doch auf einer Wasserentziehung durch das salzsaure Gas. Die durch die Reaktion selbst sich bildende Menge an diesem, welche im Gemisch gelöst bleibt, mufs daher auf deren Verlauf störend wirken, und es entspricht ganz dieser Anschauung, dafs, wenn man auch bei diesem Verfahren sie so weit wie möglich entfernt, die Ausbeute an Ester sich wirklich beträchtlich steigert, wie ebenfalls Anschütz und Pictet[3] gezeigt haben.

Sie übergossen gepulverte Weinsäure mit dem gleichen Gewicht Alkohol (Methyl-Äthyl-Propylalkohol), leiteten bis zur völligen Sättigung unter Kühlung Salzsäure ein, liefsen mindestens 24 Stunden stehen, saugten durch die von etwas ungelöster Säure abgegossene Flüssigkeit einen trockenen Luftstrom und befreiten alsdann das Reaktionsprodukt durch Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter stark vermindertem Druck völlig von Alkohol und wässeriger Salzsäure. Von der erwähnten Voraussetzung ausgehend, setzten sie abermals das gleiche Quantum Alkohol zu und leiteten nochmals Salzsäure ein, worauf sie schliefslich den Ester durch fraktionierte Destillation im stark luftverdünnten Raum reinigten. Die Ausbeute betrug bis 70 % der theoretisch sich berechnenden Menge.

---

[1] *Ar.* 1891. 129. — [2] *B.* 13. 1175. — [3] *B.* 13. 1176.

Entgegen der Behauptung von anderer Seite, dafs der Ester der Oxyglutarsäure[1] so nicht zu erhalten sei, zeigten sie, dafs er auf diese Art sehr wohl gewinnbar ist und eine unzersetzt unter etwa 11 mm Druck bei 150° siedende Flüssigkeit[2] darstellt.

Wir kommen nur zur Veresterung von Amidosäuren. Schon Seite 527 hörten wir, dafs sich die Chlorhydrate mancher Amidosäuren durch einfaches Kochen mit Alkohol verestern lassen, doch wird dieses nur Ausnahme sein. CURTIUS[3] zeigte bereits, dafs sich die Ester der Amidoessigsäure $CH_2<^{NH_2}_{COOH}$, welche man früher durch Einwirkung von Jodalkyl erhalten, aber nur in Form ihrer Salze isoliert hatte, viel leichter durch Alkohol und Salzsäure bereiten lassen. Der hierbei in Form seines Hydrochlorats entstehende Ester $CH_2<^{NH_2.HCl}_{COO.CH_3}$ wurde von ihm mit der berechneten Menge von Silberoxyd behandelt, und als unzersetzt destillierende stark basische Flüssigkeit erhalten. Auch eine weitere Anzahl von Estern von Amidosäuren sind von ihm und anderen nach dieser Methode dargestellt, aber meist nicht erst aus ihrem Hydrochlorat isoliert worden.

Bei der grofsen Bedeutung, welche gerade die Amidosäuren, da sie als Spaltungsprodukte von Eiweifsstoffen auftreten, besitzen, hielt EMIL FISCHER[4] eine erneute Untersuchung ihrer Ester für wünschenswert, um bessere Methoden für die Reinigung und Trennung der Amidosäuren sowie für die Bereitung ihrer Derivate zu gewinnen. Der erste Schritt auf diesem Wege gelang ihm durch eine wesentliche Vereinfachung in der Darstellung der freien Ester. Das Verfahren von CURTIUS, die Hydrochlorate durch die genau äquivalente Menge Silberoxyd zu zerlegen, ist nicht allein kostspielig, sondern hat den viel gröfseren Nachteil, dafs man die Salze isolieren mufs, um die Menge des Oxyds richtig zu wählen. Diese Bedingung ist aber in allen Fällen, wo es sich um komplizierte Gemische handelt, gar nicht zu erfüllen. Sehr viel einfacher erreicht man dasselbe Ziel durch Alkali in konzentrierter wässeriger Lösung. Durch gute Abkühlung läfst sich die Verseifung der Ester auch auf diesem Wege an Stelle der Verwendung von Silberoxyd vermeiden, und fügt man hinterher noch trockenes Kaliumkarbonat zu, so lassen sich auch die ganz leicht löslichen Produkte so vollständig ausäthern, dafs die Ausbeuten fast eben so gut sind, wie bei der Anwendung von Silberoxyd. Er hat in seiner ersten Arbeit bereits die Darstellung der neutralen Äthylester des Glykokolls, Sarkosins, Alanins, der α-Amidobuttersäure, des l- und r-Leucins, der racemischen α-Amidonormalkapronsäure, des Phenylalanins, des Tyrosins, der d-Asparaginsäure und der d-Glutaminsäure beschrieben.

Die bislang untersuchten Ester der Monoamidosäuren sind, mit Ausnahme des schön krystallisierten Tyrosinderivats, alkalisch reagierende Flüssigkeiten, welche sämtlich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren und deren Löslichkeit in Wasser mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Auffallend leicht löslich in reinem Wasser sind die Derivate der Asparagin- und Glutaminsäure. Auch im Siedepunkt bestehen, selbst bei stark vermindertem Druck, so erhebliche Differenzen, dafs Gemenge durch fraktionierte Destillation zer-

---

[1] *B.* 24. 3250. — [2] *B.* 25. 1976. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 37. 150. — [4] *B.* 34. 433.

legt werden können. Besonders eignen sich diese Ester auch zur Isolierung der Amidosäuren aus komplizierten Gemischen, und er zweifelt nicht daran, dafs man sie in Zukunft bei Studien über die hydrolytische Spaltung der Proteinstoffe zur Erkennung und Reinigung von Amidosäuren benutzen wird; denn letztere können sehr leicht aus den Estern durch Kochen mit Wasser bezw. Barythydrat regeneriert werden und aufserdem lassen sich die Ester selbst durch den Siedepunkt, die verschiedene Löslichkeit in Wasser oder durch den Schmelzpunkt der meist schön krystallisierenden Pikrate unterscheiden.

In den Estern ist die Amidogruppe ebenso reaktionsfähig wie in den gewöhnlichen Aminen, und da die Ester aufserdem zum Unterschied von den freien Säuren in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich sind, so erscheinen sie für die Bereitung von zahlreichen Derivaten besonders geeignet.

Zur Darstellung von α-Amidobuttersäureäthylester wurden 10 g racemische α-Amidobuttersäure fein zerrieben, in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert und gasförmige Salzsäure ohne Abkühlung eingeleitet. Nachdem die Amidosäure im Laufe von etwa 15 Minuten in Lösung gegangen, wurde noch etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann die Lösung in einer Kältemischung gekühlt. Dabei fiel das Hydrochlorat des Esters $CH_3—CH_2—CH<^{NH_2.HCl}_{COO.C_2H_5}$ als dicker Brei von feinen Nadeln aus, welche abgesaugt und mit kaltem Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 12 g oder 74 % der Theorie. Aus der Mutterlauge kann noch durch Eindampfen unter stark vermindertem Druck eine weitere Menge gewonnen werden. Das Salz löst sich in der gleichen Quantität Wasser beim gelinden Erwärmen auf, fällt aber beim Abkühlen wieder in farblosen feinen Nädelchen aus, ebenso krystallisiert es aus heifsem Alkohol. Zur Abscheidung des freien Esters wurde ähnlich wie beim Glykokoll verfahren. Dort wurden 50 g Esterchlorhydrat mit 25 ccm Wasser übergossen, wobei nur partielle Lösung erfolgt, dann mit etwa 100 ccm Äther überschichtet und unter gleichzeitiger starker Kühlung mit 40 ccm Natronlauge von 33 % NaOH-Gehalt versetzt. Zum Schlufs fügt man noch so viel trockenes gekörntes Kaliumkarbonat zu, dafs die wässerige Schicht in einen dicken Brei verwandelt wird. Nach kräftigem Umschütteln wird die ätherische Lösung abgegossen, der Rückstand noch zwei- bis dreimal mit weniger Äther durchgeschüttelt und die vereinigte ätherische Lösung nach dem Filtrieren zuerst etwa 10 Minuten mit trockenem Kaliumkarbonat und dann mit etwas Calcium- oder Bariumoxyd mehrere Stunden geschüttelt. Das scharfe Trocknen ist notwendig, wenn man den Ester $CH_2<^{NH_2}_{COO.C_2H_5}$ wasserfrei erhalten will. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand destilliert. Bei 11 mm kochte derselbe konstant bei 43—44°, und es blieb nur ein sehr geringer Rest. Die Ausbeute betrug 52 % des angewandten Hydrochlorats oder 70 % der Theorie. Der Verlust ist zum Teil durch die Verflüchtigung des Esters beim Abdestillieren des Äthers bedingt. Das charakteristische Pikrat des Esters krystallisiert aus warmem Wasser in quadratischen Prismen.

Der Amidobuttersäureester siedet bei 11 mm Druck bei 61,5°. Auch er ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber schon durch wenig Kaliumkarbonat ausgesalzen, und liefert ein gut krystallisierendes Pikrat.

Dafs die Veresterung auch bei den sekundären Amidosäuren leicht erfolgt, beweist das Verhalten des Sarkosins, also der Methylamidoessigsäure.

Suspendiert man 5 g gepulvertes Sarkosin in 25 ccm Alkohol und leitet, ohne zu kühlen, einen starken Strom von Salzsäure bis zur Sättigung ein, so findet allmählich Lösung statt. Zum Schlufs wird noch 1—2 Stunden am Rückflufskühler gekocht, dann die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck zum Sirup verdampft und der Rückstand mit Alkali und Kaliumkarbonat bei niederer Temperatur auf freien Ester verarbeitet. Derselbe kochte unter 10 mm Druck bei 43°, und die Ausbeute an reinem Sarkosinäthylester $CH_2{<}{NH.CH_3 \atop COO.C_2H_5}$ betrug 52% der Theorie.

Für aromatische Amidosäuren, die als beliebiges Salz zur Anwendung kommen können, wollen wir die Methode von Einhorn[1] zur Gewinnung des Esters der 1.2.4-Oxyamidobenzoesäure anführen, der 1 Teil des Sulfats der Oxyamidosäure mit der dreifachen Menge Methylalkohol übergiefst und Salzsäure einleitet. Das Sulfat geht allmählich in Lösung, und bei fortgesetztem Einleiten und Erwärmen scheidet sich hernach das Chlorhydrat des neuen Esters ab.

$$C_6H_3(COOH)(OH)(NH_2) + CH_3.OH = C_6H_3(COO.CH_3)(OH)(NH_2) + H_2O.$$

Nach dem Filtrieren wird mit Natriumkarbonat zerlegt, und der Methylester aus Wasser umkrystallisiert.

Für die Benutzung eines Salzes an Stelle der freien Säure bei der Veresterung mit Salzsäure seien folgende Mitteilungen Conrads[2] angeführt. Er übergofs 150 g malonsaures Calcium mit 400 g absolutem Alkohol und leitete salzsaures Gas bis zur Sättigung ein.

$$CH_2{<}{COO \atop COO}{>}Ca + 2\,C_2H_5.OH + 2\,HCl = CH_2{<}{COO.C_2H_5 \atop COO.C_2H_5} + 2\,H_2O + CaCl_2.$$

Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt, und nochmals salzsaures Gas eingeleitet. Hierbei mag die wasseranziehende Kraft des Chlorcalciums auch noch von günstiger Wirkung gewesen sein. Da sich beim Vermischen der erkalteten Flüssigkeit mit Wasser der Ester nur schlecht absetzte, wurde der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Natriumkarbonat neutralisiert, und nun erst durch Wasserzusatz der Ester abgeschieden. Seine Darstellung aus dem Calciumsalz mittels Schwefelsäure finden wir weiterhin.

Auch Hlasiwetz und Habermann[3] kamen so zum Glukonsäureester, dafs sie das Calciumsalz der Säure mit absolutem Alkohol anrührten, salzsaures Gas einleiteten, und die Mischung entsprechend weiter behandelten.

---

[1] *D. R.-P.* 97333. — [2] *Ann.* 204. 126. — [3] *Ann.* 155. 127.

Ebenso erhielt Tiemann[1] den Norisozuckersäurediäthylester durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf in 7—8 Teile absolutem Alkohol suspendiertes norisozuckersaures Calcium. Er isolierte den Ester schliefslich durch Ausschütteln mit Chloroform.

Wir gehen nun zu den so wichtigen Untersuchungen Emil Fischers und Speiers[2] über Veresterung über, bei denen Methyl- und Äthylalkohol sowie als Mineralsäuren Salzsäure und Schwefelsäure in Betracht gezogen wurden. Als Ausbeute wurden immer die in reinem Zustande isolierten Ester betrachtet. Dabei wurde auch die Möglichkeit nicht aufser acht gelassen, dafs in ihnen bei Benutzung von Salzsäure chlorhaltige Produkte enthalten sein können. Sie sind einige Jahre älter als die Mitteilungen Fischers über die Veresterung der Amidosäuren.

Bei ihrer Prüfung dieser Art von Veresterung unter verschiedenen Bedingungen kamen die genannten Forscher damals schliefslich zu dem Resultat, dafs keine der folgenden Methoden für alle Fälle zu empfehlen ist. Man wird vielmehr gut thun, für jede einzelne Säure die günstigsten Bedingungen besonders zu ermitteln. Wo aber die Anwendung der von ihnen zuerst empfohlenen verdünnten alkoholischen Mineralsäure gute Ausbeuten liefert, bietet ihre Benutzung den Vorteil, dafs der überschüfsige Alkohol leicht zurückgewonnen werden kann, und dafs die Entfernung der Mineralsäure keine Schwierigkeiten bereitet. Insbesondere ist sie dort zu empfehlen, wo koncentrierte Mineralsäuren die Produkte zerstören können. An diese Versuche werden wir sogleich die von Anschütz reihen, welche sie auf das glücklichste ergänzen, indem sie jetzt die Darstellung solcher sauren Ester leicht ermöglichen, bei denen die Anhydride der betreffenden Säuren, die sich doch sonst hierzu so trefflich eignen (siehe Seite 529), nicht zugänglich sind.

Bei Anwendung von 1 Teil Benzoesäure und 4 Teilen absolutem Alkohol wurden beim Sättigen mit salzsaurem Gas 73 % der Theorie an Ester erhalten. Wird 1 kg Benzoesäure mit 1 Liter 96 prozentigem Alkohol und 400 g konzentrierter Schwefelsäure, was, wie wir sehen werden, überreichlich ist unter Umschütteln 10—12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so steigt die Ausbeute nach Erdmann auf 75 %. Fischer kocht nun 50 g Benzoesäure mit 100 g absolutem Alkohol, welcher 3 % gasförmige Salzsäure enthielt, 2 Stunden am Rückflufskühler. *Dieses ist sein so empfehlenswertes Verfahren für die Esterdarstellung, wenn Salzsäure zur Anwendung kommen soll.* Dann wurde der gröfste Teil des Alkohols auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit der fünffachen Menge Wasser versetzt, mit fester Soda neutralisirt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, mit Kaliumkarbonat getrocknet, und fraktioniert. Ausbeute 76 % der Theorie. Durch Anwendung gröfserer Alkoholmengen kann die Ausbeute zwar noch etwas gesteigert werden, aber das Verfahren wird dadurch kostspieliger und unbequemer. Derselbe Versuch mit 1 % Salzsäure wiederholt gab 64,5 % der Theorie an Ausbeute. Danach ist es also nicht ratsam, die Salzsäure unter 3 % zu nehmen. Noch bequemer und vorteilhafter ist auch nach Fischer und Speier die Anwendung von Schwefelsäure. 50 g

[1] *B.* 27. 127. — [2] *B.* 28. 3252.

Benzoesäure, 100 g absoluter Alkohol und 10 g konzentrierte Schwefelsäure werden 3 Stunden unter Rückflufs gekocht. Ausbeute fast 90 % der Theorie. Berücksichtigt man die unvermeidlichen Verluste, so kann man nach FISCHER sagen, dafs die Esterbildung unter diesen Bedingungen nahezu quantitativ verläuft, und da der im Überschufs angewendete Alkohol gröfstenteils wieder gewonnen werden kann, so ist dieses Verfahren für die Praxis gewifs am meisten zu empfehlen. Noch eine bedeutende Anzahl sonstiger Säuren sind von ihnen nach gleicher Methode geprüft, und die Erfolge tabellarisch zusammengestellt worden.

Bei den in Wasser löslichen oder doch nicht ganz unlöslichen Derivaten der Glykolsäure, Weinsäure u. s. w. wurde die Reaktionsflüssigkeit direkt durch längeres Schütteln mit gepulvertem kohlensauren Kalium neutralisiert, die gelösten Kaliumsalze durch Zusatz von Äther gefällt, das Filtrat, das jetzt die Gesamtmenge des gebildeten Esters enthalten mufste, auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Selbstverständlich kann man auch nach dem Neutralisieren zuerst den Alkohol teilweise verdampfen und dann mit Äther fällen. Sie fanden so, dafs 1 procentige Salzsäure bei der Äpfel- und Weinsäure sehr gute Resultate giebt, und empfehlen die Methode deshalb auch für diese Säuren.

Die Veresterung der Schleimsäure durch Behandlung von Alkohol unter Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure soll nach LIMPRICHT[1] nicht gelingen. FISCHER und SPEIER fanden aber das Gegenteil. Allerdings wird die Operation durch die geringe Löslichkeit der Schleimsäure erschwert, denn selbst bei zwölfstündigem Kochen erreicht die Ausbeute an Ester noch nicht die Hälfte der Theorie. Deshalb ist hier das Verfahren von MALAGUTI,[2] nämlich die Schleimsäure in warmer konzentrierter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung in Alkohol einzutragen, vorzuziehen. Er verfährt dazu so, dafs er 1 Teil der Schleimsäure in 4 Teilen warmer Schwefelsäure löst, bis das Gemenge schwarz geworden ist, das er nach dem Erkalten in 4 Teile absoluten Alkohol giefst, aus dem dann der Ester auskrystallisiert.

Mit Bezug darauf, dafs FISCHER und SPEIER die Veresterung der Weinsäure mit 1 procentiger alkoholischer Salzsäure an Stelle des vorangehend von uns ausführlich mitgeteilten Verfahrens von ANSHÜTZ und PICTET empfehlen, äufsern sich ANSCHÜTZ und DRUGMAN[3] dahin, dafs bei der Esterifikation mittels Alkohol und Salzsäure es sich erstens um die Esterbildung, aber zweitens auch um die Reingewinnung des entstandenen Esters handelt.

Unzweifelhaft verlangt, wie ANSCHÜTZ und DRUGMAN anerkennen, das Verfahren von FISCHER und SPEIER infolge der Anwendung der nur 3 prozentigen Salzsäure bedeutend weniger Zeit gegenüber der früher allgemein angewendeten Esterifikation mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure, wie sie auch ANSCHÜTZ und PICTET mit der gewöhnlichen Weinsäure ausführten. Die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Weinsäurelösung wurde ja von ihnen 24 Stunden stehen gelassen, und dann nach Abdestillieren von Alkohol und wässeriger Salzsäure von neuem mit Alkohol und Salzsäuregas behandelt.

Anders liegt es aber nach ANSCHÜTZ bei der Estergewinnung. FISCHER und SPEIER destillieren in der Regel nach Beendigung der Esterifikation

---

[1] *Ann.* 165. 254. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 2. 63. 86. — [3] *B.* 30. 2650.

den Alkohol zur Hälfte oder zu drei Vierteln ab, verdünnen den Rückstand mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser, neutralisieren mit Soda und ziehen mit Äther aus. Bei den Oxysäuren, wie Glykolsäure und Weinsäure mufs die Reaktionsflüssigkeit sogar durch längeres Schütteln mit gepulvertem kohlensauren Kalium neutralisiert, und sollen die gelösten Kaliumsalze durch Äther gefällt, das Filtrat vorsichtig eingedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert werden. An Stelle dieser verschiedenen Mafsnahmen zur Estergewinnung kann man nun nach Anschütz häufig mit besonderem Vorteil die unmittelbare Destillation des Rohesters unter stark vermindertem Druck treten lassen. Dadurch wird die Estergewinnung ebenfalls wesentlich abgekürzt und darin sah Anschütz seiner Zeit den Fortschritt gegenüber der früheren Arbeitsweise.

Das Verfahren hat dann durch Anschütz und Drugman die schon erwähnte Erweiterung dahin erfahren, dafs man mit seiner Hilfe leicht zu sauren Estern der Dikarbonsäuren neben den Neutralestern kommen kann. Die Gewinnung von sauren Estern auf dem Wege des Salzsäureeinleitens ist nicht ganz neu, so liefert Äpfelsäure, wie lange bekannt ist, auf diesem Wege einen sauren Ester[1], dessen Calciumsalz alkohollöslich ist, und zu seiner Reindarstellung dient. Auch der saure Ester der Camphoransäure[2]

$$C_6H_{10}\begin{cases} O \\ CO \\ COO.CH_3 \\ COOH \end{cases}$$

bildet sich bei dieser Behandlungsweise neben dem neutralen Ester $C_6H_{10}\begin{cases} O \\ CO \\ (COO.CH_3)_2 \end{cases}$. Es ist das ja nicht wunderbar, indem eben diese Art der Veresterung nicht quantitativ verläuft.

Anschütz und Drugman verbinden nun für die Darstellung saurer Ester mittels Salzsäure die Esterbildung nach Fischer und Speier mit der Estergewinnung nach Anschütz und Pictet derart, dafs auf diese Weise die neutralen Ester und die sauren Ester, wenn sich letztere unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren lassen, nebeneinander in einer Operation bereitet werden können. Dafs dies manchmal gelingt, hat Anshütz schon früher bei der Auffindung des sauren Oxalsäureesters[3] gezeigt, der beträchtlich höher, als der neutrale Oxalsäureäthylester unter stark vermindertem Druck unzersetzt destilliert. Dabei mufs aber das Verfahren der Esterbildung nach Fischer und Speier bequemer als ihr altes Verfahren gestatten, durch Änderung der Konzentration und der Wirkungszeit der verdünnten alkoholischen Salzsäure den Grad der Esterifikation so zu beeinflussen, dafs möglichst viel saurer Ester entsteht. Auch bietet die Anwendung verdünnter alkoholischer Salzsäure bei ungesättigten Dikarbonsäuren den Vorzug, dafs die Bildung von Chlorwasserstoff-Additionsprodukten an sie und ihre Ester vermieden wird.

Aus Itakonsäure erhielten sie so bei kurz andauerndem Erhitzen mit $^1/_2$ prozentiger methyl- oder äthylalkoholischer Salzsäure neben den neutralen Estern die früher noch nicht gewonnenen sauren Ester, einheitliche Körper

---

[1] *Cr.* 33. 227. — [2] *B.* 28. 321.
[3] *B.* 16. 2412.

mit bestimmten Schmelzpunkten. Sie nennen sie die Itakon-α-alkylestersäuren.

Die Itakon-α-methylestersäure, $\begin{array}{l}CH_2{=}C{-}CO_2H\\ \quad\;\; |\\ \quad\;\; CH_2{-}CO_2.CH_3\end{array}$ schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 67° und siedet unter 12 mm Druck bei 149°, während die Itakon-α-äthylestersäure, $\begin{array}{l}CH_2{=}C{-}CO_2H\\ \quad\;\; |\\ \quad\;\; CH_2{-}CO_2.C_2H_5\end{array}$ bei 45° schmilzt und unter 12 mm Druck bei 153° siedet.

Dieselben Itakon-α-alkylestersäuren entstehen, wie sie feststellten, auch beim Kochen von Methyl- und Äthylalkohol mit Itakonsäureanhydrid, eine Methode, die bei Dikarbonsäuren, die kein Anhydrid zu bilden vermögen, wie Fumarsäure und Mesakonsäure ja aber nicht zur Verfügung steht, deren saure Ester sie jedoch nun ebenfalls mit Leichtigkeit zu gewinnen gelehrt haben.

e) Schwefelsäure. (Benzolsulfosäure.)

Wir haben im vorangehenden, um Vergleiche mit dem Salzsäureverfahren zu ermöglichen, schon mehrmals die Anwendung der Schwefelsäure zu erwähnen gehabt.

Ihre Benutzung führt, wenn man von Salzen ausgeht, zu sehr guten Ausbeuten. Dieses wird man immer thun, wenn die Salze bequemer als die freien Säuren zugänglich sind (siehe weiterhin beim malonsauren Calcium). Man pulvere die Salze möglichst fein, weil dieses für den gleichmäſsigen Verlauf der Reaktion und gute Ausbeute von groſsem Vorteil ist.[1] Verfasser will es im Anschluſs an seine technischen Erfahrungen scheinen, als ob es gerade bei dieser Methode sehr angebracht sein wird, selbst wenn es sich nicht um Ester komplizierterer Säuren handelt, den Ester aus dem Gemisch hernach im luftverdünnten Raume abzudestillieren. Die niedrigere Temperatur wird den Anlaſs, den die Schwefelsäure zu Nebenreaktionen geben kann, sehr mindern, und es wird keine schweflige Säure auftreten.

Pierre und Puchot[2] versetzten eine Mischung von 378 g trockenem buttersaurem Kalium in kleinen Stücken und 180 g Propylalkohol nach und nach unter Umrühren mit 295 g Schwefelsäure. Nachdem etwas mehr als $^3/_4$ der Schwefelsäure zugesetzt war, trat freiwilliges Sieden ein, worauf die Flüssigkeit sich in zwei Schichten, eine obere ätherische und eine untere Salzmasse, trennte. Nach Zusatz des Restes der Schwefelsäure wurde erkalten gelassen und hierauf die Flüssigkeit und der Rückstand mit Wasser behandelt. So wurden 382 g, nahezu 98 $^0/_0$ der theoretischen Menge, an Ester erhalten.

Tritt freiwilliges Sieden nicht ein, wie bei der Darstellung des valeriansauren Butyls[3] (Ausbeute 97 $^0/_0$), so erhitzt man schlieſslich während 40—45 Minuten auf eine dem Siedepunkte naheliegende Temperatur.

Zur Darstellung des Malonsäureäthylesters ging Conrad[4] vom rohen

---

[1] Muspratt, *Technische Chemie*, vierte Auflage 1. 36.
[2] *Ann.* 163. 272. — [3] *Ann.* 163. 285.
[4] *Ann.* 218. 131.

Calciumsalz der Säure aus. Er kochte monochloressigsaures Natrium mit Cyankalium.

$$CH_2{<}\substack{Cl\\COONa} + KCN = CH_2{<}\substack{CN\\COONa} + KCl\,.$$

Nach Zugabe der nötigen Quantität Natronlauge kam er durch weiteres Kochen zu einer Lösung von malonsaurem Natrium.

$$CH_2{<}\substack{CN\\COOH} + 2\,H_2O = CH_2{<}\substack{COOH\\COOH} + NH_3\,.$$

Aus der mit Salzsäure neutralisierten Lösung fällte er die Säure als Calciumsalz. Das Calciumsalz trocknete er bei 150°, setzte die vierfache zur Esterbildung notwendige Menge an absolutem Alkohol und die auf das Calcium berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure zu und erhitzte die Mischung 24 Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem vom Calciumsulfat abfiltriert war, wurde durch Destillation aus dem Wasserbade der gröfste Teil des Alkohols wiedergewonnen und durch Wasserzusatz der Ester abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 40—50 % der theoretischen. Die Darstellung dieses Esters mittels Salzsäure aus dem Calciumsalz ist uns bereits bekannt.

Wir kommen nun zur Veresterung (?) des Naphtols und ähnlicher Phenole mittels Schwefelsäure. In ihnen verhält sich somit das direkt am Ringe sitzende Hydroxyl, welches sonst nach Art alkoholischer Hydroxyle reagiert, wie wenn es sich in einer Karboxylgruppe befände.

Wie Henriques[1] bekannt gegeben hat, lassen sich also die Alkyläther des Naphtols durch mehrstündiges Erwärmen äquivalenter Mengen *α*-Naphtol, Äthylalkohol und Schwefelsäure im Ölbade auf 140° leicht herstellen. Im Anschlufs an diese Mitteilung wurden z. B. von Gattermann zur Darstellung des *α*-Naphtolmethyläthers

$O{-}CH_3$

25 g *α*-Naphtol, 25 g absoluter Methylalkohol und 10 g konzentrierte Schwefelsäure am Rückflufskühler 4 Stunden im Ölbad auf 125° erhitzt. Bei der Darstellung von Methyläthern empfiehlt sich eine Druckerhöhung durch eine kleine vorgelegte Quecksilbersäule, was bei den Äthyläthern nicht erforderlich ist. Bei diesen kann man sogar bis 140° erhitzen. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, die obere Schicht zur Entfernung von etwas unangegriffenem Naphtol mit verdünntem Alkali gewaschen und dann rektifiziert. Man erhält so mindestens eine dem angewandten Naphtol gleiche Gewichtsmenge des Äthers.

Diese Methode ist früher auch schon von Liebermann und Hagen[2] ganz ähnlich benutzt worden. Da sie aber Salzsäure anwandten und die Temperatur beim Arbeiten im offenen Gefäfse nicht genügend steigern konnten,

---

[1] *Ann.* 242. 72. — [2] *B.* 15. 1428.

erzielten sie nur Ausbeuten von etwa 10%, kamen auch selbst im Einschlufsrohr nur auf 60%. Folglich erweist sich als Hauptvorzug der Schwefelsäure von der Salzsäure in diesem Falle der, dafs man bei höherer Temperatur ohne Einschlufsrohr arbeiten kann.

Weiter ist Schwefelsäure zur Veresterung komplizierter Alkohole geeignet. (Solche Ester können aufserdem manchmal durch Erhitzen dieser Alkohole mit Säureanhydriden erhalten werden, aber Säurechloride sind hier nicht anwendbar, weil die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure die Alkohole zerstört.) Bertram[1] hat nämlich gefunden, dafs die Bildung ihrer Fettsäureester schon bei niedriger Temperatur aufserordentlich leicht von statten geht, wenn man die organischen Säuren auf die Alkohole unter Zusatz einer kleinen Menge von Mineralsäuren wirken läfst.

100 Teile Terpineol, Linalool, Menthol u. s. w. werden z. B. mit 200 Teilen Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. unter Zusatz von 5—10 Teilen Schwefelsäure (oder Salpetersäure) gemischt.

Hierbei darf die durch Abkühlen zu mäfsigende Temperatur 20—25° nicht übersteigen, da sonst Abspaltung von Kohlenwasserstoffen aus den Alkoholen eintritt. Nach beendeter Reaktion verdünnt man zur Abscheidung des Esters mit Wasser. Will man auf diesem Wege Valeriansäure- oder Buttersäureester darstellen, so mufs man aber doch schliefslich bis gegen 80° erwärmen.

Bei Säuren, welche beim Kochen mit Alkoholen allein schon zur Veresterung neigen, wird Schwefelsäure diesen Vorgang bereits in der Kälte ermöglichen. So stellte Ashan[2] den Methylester der Tetrahydrobenzoesäure so dar, dafs er ein Volum der Säure in 2,5 Volumen Methylalkohol löste und dann 2 Volumina konzentrierte Schwefelsäure zusetzte. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte schüttelt man mit Äther aus, behandelt mit Sodalösung, wäscht, trocknet, destilliert den Äther ab, und treibt den Tetrahydrobenzoesäuremethylester im Kohlensäurestrom über.

Im Anschlufs hieran stellten Einhorn und Willstätter[3] den Methylester der Γ^{α} - Δ^{2} - 1,4 - Äthylcyklopentankarbonsäure und ähnlicher Säuren so dar, dafs sie diese in gleichem Verhältnis mit Methylalkohol und Schwefelsäure mischten. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark, und an der Oberfläche sammelt sich sofort eine beträchtliche Schicht eines hellen Öles an, welches der Ester ist. Nach mehrstündigem Stehen trägt man in Eiswasser ein und äthert aus.

Wir erfuhren bereits im vorangehenden Abschnitt, der sich mit der Salzsäure beschäftigte, dafs Malaguti Brenztraubensäure in konzentrierter Schwefelsäure zu lösen, und hernach zu ihrer Veresterung dieses Gemisch in den Alkohol zu giefsen empfiehlt.

Befindet man sich nun in der Lage, den Ester einer Säure darstellen zu wollen, welche ihrerseits in einer konzentrierten Lösung von Schwefelsäure gewonnen wird, so wird man gewifs am besten diese Lösung direkt in den Alkohol giefsen. Zur Darstellung des Acetondikarbonsäure-

---

[1] *D. R-P.* 80711. — [2] *Ann.* 271. 239. — [3] *Ann.* 280. 133.

esters verfährt man, da hier die Verhältnisse entsprechend liegen, deshalb folgendermaſsen:

Ein Teil 12 Stunden bei 150° getrockneter Citronensäure wird auf dem Wasserbade mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure so lange erhitzt, als Kohlenoxyd entweicht,

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ COH-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} = H_2O + CO + \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2-COOH \end{array},$$

wobei die Acetondikarbonsäure[1] entsteht. Diese Abspaltung von Kohlenoxyd durch Schwefelsäure ist ja eine bei vielen α-Oxysäuren[2] eintretende Reaktion. Die Reaktionsmasse von Citronensäure und konzentrierter Schwefelsäure gieſst man alsdann unter guter Kühlung in absoluten Alkohol. Nach zwölfstündigem Stehen wird mit mit Kochsalz versetztem Wasser verdünnt und der gebildete Äthylester durch zehnmaliges Ausschütteln mit Äther extrahiert.

Wir gehen nun zu solchen Methoden, bei denen die Schwefelsäure ganz nach Art der gasförmigen Salzsäure Verwendung gefunden hat, über. Aus den bei der Salzsäure gegebenen Mitteilungen Fischers wissen wir, daſs von vornherein schwer zu entscheiden ist, welcher der beiden Methoden der Vorzug zu geben sein wird. Auf alle Fälle ist es aber viel bequemer, Schwefelsäure langsam zu einem möglichst gut gerührten Flüssigkeitsgemisch tropfen zu lassen als salzsaures Gas in dasselbe einzuleiten.

Markownikoff[3] hat vor längeren Jahren schon nachgewiesen, daſs, ähnlich wie bei der seiner Zeit Epoche machenden Darstellung des gewöhnlichen Äthers nach der bis heute üblichen Methode von Boullay (siehe aber auch die neuere Anwendung von Benzolsulfosäure nach Krafft und Roos Seite 554) verhältnismäſsig kleine Quantitäten Schwefelsäure im stande sind, beträchtliche Mengen einer Mischung von Alkohol und einer organischen Säure in Ester zu verwandeln.

Es stimmt das also mit den Erfahrungen Fischers hinsichtlich der 3 prozentigen und noch schwächeren Salzsäure überein. Er verfuhr folgender Art: Schwefelsäure wurde in eine Retorte gebracht, diese im Bade auf 130° erhitzt und sehr langsam ein molekulares Gemisch aus Alkohol (93 $^0/_0$) und Essigsäure zuflieſsen gelassen. Bei Anwendung von 10 g Schwefelsäure, 50 g Essigsäure (spez. Gewicht 1,065) und 38 g Alkohol dauerte die Reaktion 4 Stunden, und wurden 70 g Essigester erhalten. Die Schwefelsäure wurde weiter verwendet und schlieſslich mittels der 10 g 232 g roher Essigester gewonnen.

Die Methode kann auch zur Darstellung von Estern zweibasischer Säuren dienen. Eine ununterbrochene Darstellung derselben ist aber wegen ihrer Schwerflüchtigkeit ausgeschlossen, falls man kein Vakuum anwendet. Sie giebt jedoch auch so sehr gute Ausbeuten, denn 20 g Bernsteinsäure, 8 g Alkohol und 1 g Schwefelsäure gaben nach zweistündigem Kochen am Rückfluſskühler 25 g rohen Bernsteinsäureester, während die Theorie 28 g erfordert. Seine Abscheidung erfolgte wie beim Salzsäureverfahren durch Eingieſsen in Wasser.

---

[1] *D. R.-P.* 32245 u. *Ann.* 261. 155. — [2] *Ann.* 264. 262. — [3] *B.* 6. 1177.

Um zum Methylester der Gallussäure zu kommen, mischt man 40 kg krystallisierte Gallussäure[1] und 80 kg Methylalkohol langsam mit 4 kg konzentrierter Schwefelsäure, und erhält diese Mischung 8 bis 10 Stunden in schwachem Sieden. Man läfst dann über Nacht stehen, destilliert den Methylalkohol fast völlig ab, und vermischt den Rückstand mit 50 Liter kaltem Wasser, wäscht den sich in Krystallform abscheidenden Ester mit wenig Wasser und trocknet ihn bei 60—80°.

Da Wasser auf manchen Ester zersetzend wirkt, wie wir von der Salzsäure her wissen, vermied Böttinger[2] die ungünstige Einwirkung desselben so: Nachdem er ein Gemisch gleicher Raumteile von Brenztraubensäure und Alkohol vorsichtig mit dem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzt und das völlige Erkalten der Lösung abgewartet hatte, gofs er das Reaktionsgemisch in Äther, der auf Wasser schwamm. Dieser hinterliefs dann nach dem Verdunsten den Brenztraubensäureäthylester, der nach ihm so unbeständig ist, dafs er, mit Wasser in Berührung, in kurzer Zeit in seine Komponenten zerfällt.

Als Böttinger[3] α-Oxyuvitinsäure in Methylalkohol löste und konzentrierte Schwefelsäure zutröpfelte, welche die Säure teilweise abschied, wurde das Gemisch beim Erwärmen auf 50° wieder völlig flüssig, und die Esterbildung vollzog sich in gewünschter Weise. Hougouneng[4] giebt im Gegensatz zu Markownikoff an, dafs derartige Esterifizierungen sich in ganz kurzer Zeit zu vollziehen vermögen. Er erhielt, als er gleiche Moleküle Monochloressigsäure und Amylalkohol unter Zusatz von sehr wenig Schwefelsäure einige Minuten zum Sieden erhitzte, durch Eingiefsen in Wasser sofort den gewünschten Ester. Wahrscheinlich wird auch hier die Lage der Karboxylgruppe zu dem sonstigen Atomkomplex der Säure das Ausschlaggebende in ihrem diesbezüglichen Verhalten sein.

Benzolsulfosäure.

Wir kommen nun zu der sehr merkwürdigen Beobachtung von Krafft und Roos, dafs, wenn in der Schwefelsäure $SO_2<^{OH}_{OH}$ die eine Hydroxylgruppe durch einen aromatischen Rest wie Phenyl oder Naphtyl vertreten ist, die so erhaltene $SO_2<^{C_6H_5}_{OH}$ oder $SO_2<^{C_{10}H_7}_{OH}$ Benzol- oder Naphtolsulfosäure, wie die Schwefelsäure selbst, sowohl zur Äther- wie auch Esterbildung brauchbar ist. Wir geben im folgenden ihre Beobachtungen im Zusammenhange wieder, weil sie besser verständlich sind, wenn wir auch die Ätherbildung, statt uns nur auf die Esterbildung zu beschränken, mit heranziehen.

Krafft und Roos[5] haben also in der Benzolsulfosäure (Benzoldisulfosäure, Paratoluolsulfosäure und anderen durch ihre Beständigkeit und sonstige Eigenschaften hierzu geeigneten Sulfosäuren) das ihnen zufolge geeignetste Mittel zur Darstellung von einfachen sowohl wie gemischten

---

[1] *D. R.-P.* 45786. — [2] *B.* 14. 317.
[3] *B.* 13. 2345. — [4] *B. Par.* 45. 328.
[5] *D. R.-P.* 69115 u. *B.* 26. 2823.

Äthern gefunden. Die Bildung des gewöhnlichen Äthers verläuft doch nachweislich in zwei Phasen:

$$SO_2{<}^{OH}_{OH} + C_2H_5.OH = SO_2{<}^{O.C_2H_5}_{OH} + H_2O$$

und

$$SO_2{<}^{O.C_2H_5}_{OH} + C_2H_5.OH = SO_2{<}^{OH}_{OH} + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}O.$$

Bei aller überraschenden Ähnlichkeit, die ihr Verfahren, welches nachstehende Gleichungen wiedergeben

$$SO_2{<}^{OH}_{C_6H_5} + C_2H_5.OH = SO_2{<}^{O.C_2H_5}_{C_6H_5} + H_2O$$

und

$$SO_2{<}^{O.C_2H_5}_{C_6H_5} + C_2H_5.OH = SO_2{<}^{OH}_{C_6H_5} + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}O,$$

mit dem seit Jahrhunderten geübten und scheinbar nicht mehr verbesserungsfähigen Prozeſs der Äthergewinnung aus Schwefelsäure und Alkohol zeigt, hat es vor diesem älteren Verfahren nach ihnen doch Vorzüge. Bei der uralten Methode liefert die Schwefelsäure infolge von Oxydationsprozessen etwas schweflige Säure, und sie wird durch das vom Prozeſs gelieferte Wasser schon nachdem ein nicht sehr bedeutendes Vielfaches von ihr an Alkohol zugeflossen ist, so weit verdünnt, daſs der Prozeſs unterbrochen werden muſs. Die Sulfosäuren, in denen die eine für den Ätherbildungsprozeſs nutzlose und labile Hydroxylgruppe der freien Schwefelsäure durch ein an die Sulfogruppe festgebundenes negatives Radikal ersetzt ist, zeigen diese Übelstände nicht, zumal sie das Wasser weit leichter als die Schwefelsäure bei der Reaktionstemperatur wieder abgeben. So vermag die Benzolsulfosäure mehr als das Hundertfache ihres Gewichtes an Äthylalkohol in Äthyläther überzuführen.

Läſst man zu Benzolsulfosäure bei ca. 150° Methylalkohol flieſsen, so entweicht ein regelmäſsiger Strom von Methyläther, ebenso erhält man bei 130° aus dem Propylalkohol den Propyläther. Um Methylpropyläther zu erhalten, läſst man eine Mischung von überschüssigem Methylalkohol mit Propylalkohol durch eine möglichst hohe auf 125—130° erwärmte Schicht von Benzolsulfosäure hindurchgehen. Das Destillat wird der gleichen Behandlung unterworfen, bis man an der Abtrennung einer genügend groſsen Wassermenge die hinlängliche Ätherbildung erkennt. Durch Fraktionieren reinigt man ihn schlieſslich.

Eine untere Temperaturgrenze für die Ätherbildung bei Sulfosäuren ist schwer anzugeben. Man wird zur Fortschaffung des Wassers oberhalb 100° arbeiten, aber nicht zu hoch gehen, damit nicht reichliche Olefinbildung oder gar Zersetzung der Sulfosäure eintritt.

Wie sie[1] weiter gefunden haben, kann man aber auch Säureester mittels solcher aromatischer Sulfosäuren darstellen, womit wir wieder auf unser eigentliches Thema kommen, indem man auf sie Alkohole und Karbonsäuren sowie Phenole im weitesten Sinne gemeinsam einwirken läſst. Fügt man nach ihnen eine Säure oder ein Phenol und einen Alkohol zu einer passend

[1] *D. R.-P.* 76574.

erhitzten Sulfosäure hinzu, dann entsteht zunächst der Ester dieser letzteren, und hierauf erfolgt unverweilt durch die anwesende Säure Umsetzung wiederum zur Sulfosäure und dem Ester der entsprechenden Säure oder dem Äther des Phenols.

Läſst man beispielsweise eine Mischung von Essigsäure und Äthylalkohol zu β-Napthalinsulfosäure, die auf 115—135^0 erhitzt ist, in kontinuierlichem Strome zuflieſsen, dann enthält das Destillat Essigsäureäthylester und Wasser nebst Essigsäure und Alkohol, während die Sulfosäure immer wieder regeneriert wird. Bei dieser Esterbildung treten also folgende zwei Umsetzungen ein:

$$C_{10}H_7{-}SO_2.OH + C_2H_5.OH = C_{10}H_7.SO_2.O.C_2H_5 + H_2O$$

und

$$C_{10}H_7{-}SO_2.O.C_2H_5 + CH_3{-}COOH = CH_3{-}COO.C_2H_5 + C_{10}H_7.SO_2.OH.$$

Dem mit Hilfe des Sulfosäureprozesses in kontinuierlichem Betriebe gewonnenen rohen Essigester sind ausser Wasser noch Essigsäure und Alkohol beigemischt. Äthyläther tritt bei Verarbeitung äquivalenter Mengen Alkohol und Säure in nur äuſserst geringem Maſse auf.

Genau ebenso bekommt man auch die Ester anderer Säuren; z. B. durch Zuflieſsenlassen einer Mischung von Buttersäure und Äthylalkohol zu β-Naphtalinsulfosäure bei etwa 125—135^0 den Buttersäureäthylester.

Bei der Darstellung höherer Ester kann man im luftverdünnten Raume arbeiten. Flüssige Säuren läſst man in Mischung mit den Alkoholen einflieſsen, während man feste zweckmäſsig gesondert zufügt.

Benzoesäure wird z. B. in Benzoesäureäthylester umgewandelt, wenn man durch ihre Mischung mit dem gleichen Gewicht einer Sulfosäure bei 120 bis 140^0 Äthylalkohol in mäſsigem Überschuſs hindurchleitet. Der bei 213^0 siedende Ester findet sich aber nur zum Teil im Destillat, und kann der im Reaktionsgefäſs gebliebene Anteil aus der erkalteten Reaktionsmasse durch Zusatz von Wasser abgeschieden und durch Abhebern isoliert werden. Die Sulfosäure ist nach dem Verjagen des zugeführten Wassers sofort wieder verwendbar.

Die Methode eignet sich auch, worauf die Erfinder mit Recht besonders hinweisen, zur Esterifizierung solcher vorzugsweise aromatischen Verbindungen, bei denen Schwefelsäure nicht benutzt werden kann, weil deren Fähigkeit Sulfosäuren aus den zur Anwendung kommenden aromatischen Körpern als Nebenprodukt zu bilden, störend auftritt. Im Gegensatz zur Schwefelsäure können doch die Sulfosäuren nur esterifizierend einwirken und keine Sulfosäuren mehr bilden. Nur ausnahmsweise und in der Regel erst bei hohen Temperaturen stören sie durch Sulfonbildung den Esterifizierungsprozeſs.

So lassen sich denn in der beschriebenen Art ganz wie die Karbonsäuren, Phenole, Naphtole, Dioxybenzole u. s. f. und deren Homologe und Substitutionsprodukte, desgleichen aromatische Alkohole wie Benzylalkohol und auch aromatische Oxysäuren esterifizieren oder in Äther überführen. Das sind nach ihnen Fälle, in welchen Schwefelsäure öfters nicht mehr verwendbar erscheint.

So erhält man aus Phenol unter Vermittelung von β-Naphtalinsulfosäure beim Durchleiten von Methylalkohol bei 120—140^0 das Anisol $C_6H_5.O.CH_3$ beim Durchleiten von Äthylalkohol das Phenetol $C_6H_5.O.C_2H_5$.

Auch Dioxybenzole wie das Resorcin $C_6H_4<^{OH}_{OH}$ lassen sich also so ätherifizieren. Während aber bei den Karbonsäuren schon bei Anwendung von 1—2 Mol. des betreffenden Alkohols eine gute Ausbeute an Ester resultiert, bedarf es für die Ätherifizierung der Phenole meist eines gröfseren Überschusses der Alkohole; für Resorcin etwa des achtfachen Gewichtes an Methylalkohol. Während bei den Karbonsäuren auch unter weniger günstigen Bedingungen neben den Estern die Äther (z. B. neben Essigsäureäthylester der Äthyläther) in nur sehr geringer Menge entstehen, wird aber z. B. neben Phenetol Äthyläther leicht in reichlicher Menge gebildet.

f) Schweflige Säure.

Wöhler[1] macht die merkwürdige Mitteilung, dafs der Ester der Opiansäure nicht entsteht, wenn man eine Lösung von Opiansäure in Alkohol mit salzsaurem Gas sättigt. Es schied sich dabei nichts ab, und beim Verdunsten blieb unveränderte Opiansäure zurück. Er entsteht nach ihm aber ganz leicht, wenn man eine warme Alkohollösung von Opiansäure mit schwefligsaurem Gas sättigt. Nachdem man hernach die Flüssigkeit durch Verdunsten etwas konzentriert hat, krystallisiert der Opiansäureester beim Erkalten heraus.

g) Thionylchlorid.

Wir erfuhren Seite 538, dafs das Phosgengas $COCl_2$ zur Gewinnung von Salicylsäurephenylester brauchbar sein soll. Hierzu kann auch das ihm seiner Konstitution nach so ähnliche $SOCl_2$ das Thionylchlorid dienen, mit dem man folgender Art arbeitet. Man erhitzt ein Gemisch von 236 Teilen Thionylchlorid[2] mit 276 Teilen Salicylsäure und 188 Teilen Phenol 1 bis 2 Stunden auf 100—110°. Unter Entweichen von schwefligsaurem und salzsaurem Gas bildet sich Phenylsalicylat, wohl nach der Gleichung

$$C_6H_4<^{OH}_{COOH} + C_6H_5.OH + SOCl_2 = C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5} + 2HCl + SO_2,$$

welches durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird.

Falls das Verfahren wirklich praktische Anwendung findet, werden gewifs, wie beim Phosgenverfahren, salicylsaures Natrium und Phenolnatrium die praktisch benutzten Ausgangsmaterialien sein. Vielleicht wirkt Thionylchlorid nicht wie Phosgengas (Seite 538) auf die Hydroxylgruppe der Salicylsäure ein, und beruht darauf der technische Wert des Verfahrens.

Umsetzung von Salzen mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen, ätherschwefelsauren Salzen, Ätherphosphorsäure und Dimethylsulfat.

Verwendung halogenisierter Kohlenwasserstoffe.

Zu Beginn des Kapitels über gemischt halogenisierte Körper hörten wir bereits vieles über die voneinander abweichende Reaktionsfähigkeit ver-

[1] *Ann.* 50. 5 (1844). — [2] *Französ. Brevet* 223188.

schieden halogenisierter Verbindungen (siehe Seite 425). Hier haben wir in Rücksicht auf die Veresterung besonders anzuführen, dafs, wenn man Methyl- oder Benzylester darstellen will, Methyljodid CH_3J und Benzyljodid $C_6H_5—CH_2J$ die am leichtesten reagierenden halogenisierten Kohlenwasserstoffe zu sein scheinen.

Von Salzen finden Silbersalze, Bleisalze, Kalium- und Natriumsalze Verwendung. Die ältere Annahme, dafs Silbersalze als die geeignetsten zu betrachten sind, trifft nicht zu.

Man erhitzt für die Esterdarstellung das Gemisch von Salz und Halogenalkyl am Rückflufskühler oder, wenn es nötig ist, im Einschlufsrohr.

Verfasser pflegt die Silber- und Bleisalze an der Pumpe, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Alkohol und dann mit trocknem Äther zu waschen. Diese, ohne Anwendung von Wärme, wasserfrei erhaltenen Salze sind aufserordentlich umsetzungsfähig, so dafs man gut thut, sie ihrerseits mit Äther, oder will man eine höhere Temperatur erzielen mit Alkohol, Benzol u. s. w. zu übergiefsen, bevor man das Halogenalkyl zugiebt. Man benutze aber nicht in ungenügender Weise in dieser Art getrocknete Silber- oder Bleisalze, denn wenn ihnen noch Wasser anhaftet, pflegt die Ausbeute an Ester sehr verschlechtert zu werden.

a) Silbersalze und Halogenkohlenwasserstoffe.

Die Verwendung der Silbersalze für diesen Zweck rührt von Hofmann her. Hofmann und Cahours[1] gewannen nach diesem Verfahren als die ersten den Akrylalkohol synthetisch in Form seines Oxalsäureesters, indem sie oxalsaures Silber auf Jodpropylen wirken liefsen, und hernach den Ester verseiften.

$$2\,C_3H_5J + C_2O_4Ag_2 = C_2O_4.(C_3H_5)_2 + 2\,AgJ.$$

Zur Milderung der Einwirkung übergossen sie das Silbersalz mit trockenem Äther.

Auch die Silbersalze der Phenole sind zu solchen Umsetzungen recht geeignet. So berichten Brasch und Freyss[2], dafs das Silbersalz des Nitrokresols sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl vollkommen umsetzt, während das Kaliumsalz selbst am Rückflufskühler nicht reagiert. Allerdings liefs sich auch mit diesem im Einschlufsrohr durch vierstündiges Erhitzen auf 100^0 eine Umsetzung erzwingen, wie denn überhaupt für die Veresterung der Phenole zur Zeit Kalium- und Natriumsalze (siehe bei diesen) beliebter als Silbersalze sind.

Meyer und Jugilewitsch[3] führten, nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dafs Benzylchlorid mit phtalsaurem Silber nicht in Reaktion gebracht werden kann, die Umsetzung mittels des Jodides herbei. Reibt man die beiden Körper in berechneter Menge zusammen, so tritt Erwärmung ein. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man zweckmäfsig noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Benzyljodid verschwunden ist.

---

[1] *Ann.* 102. 188. — [2] *B.* 24. 1961. — [3] *B.* 30. 780.

Durch Extrahieren mit Alkohol wird der Ester vom Jodsilber getrennt, aus dem er hernach auskrystallisiert.

Wendet man das Benzyljodid in feuchtem Zustande an, so erhält man statt des neutralen Esters oder neben demselben den sauren phtalsauren Benzylester. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen erhält man diesen rein.

Ebenso wie Benzylchlorid, reagiert auch p-Nitrobenzylchlorid nicht mit phtalsaurem Silber, weshalb die Darstellung des Esters mittels p-Nitrobenzyljodids bewirkt werden mufste. Man erhält es durch Kochen von p-Nitrobenzylchlorid mit Jodkalium in alkoholischer Lösung. 2 Mol. dieses Jodides vom Schmelzpunkt 127° wurden mit 1 Mol. phtalsaurem Silber 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und diese Mischung dann mit Benzol extrahiert, aus dem der Ester

$$C_6H_4<\begin{matrix}COO-CH_2-C_6H_4.NO_2\\COO-CH_2-C_6H_4.NO_2\end{matrix}$$

auskrystallisierte. Die Darstellung dieser Ester mittels Phtalylchlorids lernten wir Seite 531 kennen.

Seidel[1] teilt mit, dafs, wenn man das Silbersalz der Fulminursäure mit Jodäthyl am Rückflufskühler kocht, eine Veränderung kaum wahrzunehmen ist, dafs man dagegen den Ester $C_3H_2N_3O_2(OC_2H_5)$ quantitativ erhält, wenn man das Salz mit Jodäthyl im Einschlufsrohr nur wenige Minuten auf 80—90° erwärmt.

Sind Silbersalze anormal zusammengesetzt, dann ist mit ihrer Hilfe der betreffende Ester oder Äther in manchen Fällen nicht zu erhalten, so liegen die Verhältnisse z. B. beim Orthooxychinolin, dessen Natriumsalz (siehe bei diesem) ihn aber mühelos liefert.

Auch geben Silbersalze und Natriumsalze nicht immer die gleichen, sondern in manchen Fällen isomere Ester. Lange bekannt ist, dafs man verschiedene Produkte erhält, wenn man Ester der Blausäure aus Cyannatrium oder Cyansilber darstellt, nämlich Cyanide und Isocyanide. Derartige Tautomerien sind auch beim Pyridon, Karbostyril und anderen Körpern beobachtet.

b) Bleisalze und Halogenkohlenwasserstoffe.

Auch Bleisalze und Silbersalze geben nicht immer den gleichen Ester. So erhielt Strecker[2] durch Erhitzen von Xantinsilber mit Jodmethyl ein Methylxanthin, welches mit dem Theobromin nicht identisch war. Fischer[3] kam dagegen zu diesem, als er an Stelle des amorphen Silbersalzes das krystallinische Bleisalz anwandte. Das bei 130° getrocknete Salz wurde mit der $1^1/_4$ fachen Gewichtsmenge Jodmethyl im Einschlufsrohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Es findet vollständige Umsetzung statt, und der Röhreninhalt ist in eine fast trockene, durch Jodblei stark gelb gefärbte Masse verwandelt. Er wurde mit Wasser ausgekocht, und das Filtrat, nachdem durch Schwefelwasserstoff ein wenig Blei ausgefällt war, nach dem Übersättigen mit Ammoniak eingedampft, worauf sich Theobromin ausschied.

---

[1] *B.* 25. 431. — [2] *Ann.* 118. 172. — [3] *B.* 15. 454.

Auch Krüger[1] fand, dafs als er die Silberverbindung des Adenins $C_5H_4AgN_5$ mit der für 1 Mol. berechneten Menge Methyljodid bei Gegenwart von Äther einschlofs und 6 Stunden auf 110° erhitzte, kaum Gelbfärbung zu bemerken war, ja selbst bei weiterem 13 stündigen Erhitzen auf 130° trat kaum Umsetzung ein, und wurde hernach die Hauptmenge des Adenins aus dem Reaktionsgemisch wiedergewonnen. Dagegen gelangte er zum Resultat, als er Methyljodid auf Adeninblei $C_5H_3PbN_5$ wirken liefs.

Zur Methylierung des Oxydichlorpurins lösten E. Fischer und Ach[2] 2 g desselben in 20 ccm Normalalkalilauge und 30 ccm Wasser, und fällten in der Siedehitze mit einer konzentrierten Lösung von 3,7 g Bleiacetat. Der farblose Niederschlag wird nach dem Erkalten filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 125° getrocknet. Erhitzt man 3,6 g dieses Salzes mit 3 g Jodmethyl und 3 ccm Äther im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 100—110°, so geht beim Auskochen des Röhreninhaltes mit Alkohol das gebildete Dimethylderivat in Lösung und scheidet sich aus der konzentrierten Flüssigkeit beim Erkalten krystallisiert aus. Ausbeute aber nur 40% der Theorie. Aufser auf diesem trockenen Wege gelingt aber auch die Dimethylierung auf nassem Wege mit dem Kaliumsalz (siehe im folgenden Abschnitt).

c) Kaliumsalze und Halogenkohlenwasserstoffe.

Bei der Verwendung von Kaliumsalzen zur Estergewinnung kann man in mehrfacher Art verfahren. Man läfst erstens das Kaliumsalz der Säure auf Halogenalkyl wirken, und kommt so zu den eigentlichen Estern. Auch kann man Kaliumalkoholat darstellen, und dieses auf Säurechloride wirken lassen, was bereits bei diesen Seite 531 besprochen wurde. Weiter verwandelt man Phenole in ihr Kaliumsalz und setzt diese mit Halogenalkyl um, ein zur Gewinnung von Phenoläthern, selbst wenn es sich um die kompliziertesten von ihnen handelt, stets zum Ziele führendes Verfahren, wenn man in solchen Fällen Kalium (nicht Natrium) oder die Legierung von Kalium und Natrium zu Hilfe nimmt.

Auch kann man auf diesem Wege zu sauren Estern der Dikarbonsäuren und zu sauren Äthern von Diphenolen (Resorcin u. s. w.) kommen. Man löst sie hierfür in Alkohol und setzt die für den beabsichtigten Zweck berechnete Menge Kalium- bezw. Natriumalkoholat, die also nur zur Bildung des sauren Salzes ausreicht, und sodann das Jodalkyl hinzu.

Geht man von Säuren oder genügend sauren Phenolen aus, so stellt man die Kaliumsalze nicht erst als solche dar, sondern neutralisiert die betreffende Säure mit der nötigen Menge Kaliumoxydhydrat oder -karbonat, giebt Jodmethyl u. s. w. hinzu und erhitzt, wenn nötig, im Einschlufsrohr.

Wahrscheinlich sind Kaliumsalze meist reaktionsfähiger als Natriumsalze, wenn auch gerade diese letzteren für den vorliegenden Zweck besonders viel zur Anwendung kommen. E. Fischer und Ach[3] lösten Oxydichlorpurin, um es in Oxydimethylpurin überzuführen, in der für 2 Mol. berechneten Menge wässeriger Kalilauge und erhitzten nach Zugabe von Jodmethyl unter dauerndem Schütteln (siehe den Apparat Seite 79) bei Wasserbadtemperatur,

[1] *Z.* 18. 430. — [2] *B.* 30. 2211. — [3] *B.* 30. 2212.

wobei das in Alkali unlösliche Dimethylderivat sich krystallinisch ausscheidet. Oder sie verwandten eine methylalkoholische Lösung und erhitzten mehrere Stunden auf 100—110°. Schwieriger ist es, die Methylierung so zu leiten, daſs das Monomethylderivat entsteht. Es gelingt aber, wenn die Menge des Jodmethyls nur 1 Mol. entspricht, bei niedriger Temperatur in stark alkalischer, wässerig-alkoholischer Lösung. Wird dagegen Jodmethyl im Überschuſs angewandt, so entsteht auch hier, allerdings recht langsam, das Dimethylderivat. Dementsprechend werden für die Bereitung des Monomethylproduktes 10 g Oxydichlorpurin in 40 g Wasser und 7 g Ätzkali gelöst, dann mit 40 ccm Alkohol vermischt, und in einer Kältemischung gekühlt. Dazu giebt man 7 g Jodmethyl und läſst die Mischung bei + 1° stehen. Bei zeitweisem Umschütteln geht das Jodmethyl in 5—10 Stunden in Lösung. Man läſst die klare Lösung noch 48 Stunden im Eisschrank stehen, filtriert von einem kleinen Bodensatz ab, und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade. Aus der wässerig-alkalischen Lösung fällt das Monomethylprodukt durch Essigsäure krystallinisch aus. Ausbeute 20% der Theorie.

Einfacher stellt sich natürlich die Ätherifizierung weniger empfindlicher Körper auf diesem Wege.

2 kg Nitrothymol[1] $\begin{smallmatrix}(1)\,CH_3\\(6)\,NO_2\end{smallmatrix}>C_6H_2<\begin{smallmatrix}OH\ (3)\\C_3H_7\ (4)\end{smallmatrix}$ werden z. B. mit 6 kg Kali (bezw. 4 kg Natron) in Nitrothymolalkali übergeführt, und in der hinreichenden Menge Alkohol gelöst. Um das überschüssige freie Alkali zu vermeiden, welches schädlich wirken muſs, wird dann so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis es in das Karbonat verwandelt ist. Zur alkoholischen Lösung werden nun 7 kg Chloräthyl hinzugefügt, worauf einige Stunden im Autoklaven erhitzt wird. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols krystallisiert der Äthyläther des Nitrothymols $\begin{smallmatrix}CH_3\\NO_2\end{smallmatrix}>C_6H_2<\begin{smallmatrix}O.C_2H_5\\C_3H_7\end{smallmatrix}$ aus.

Den Methyläther des α-Naphtols erhält man ebenfalls aus dem Kaliumsalz mittels Jodmethyl. Er ist aber auch durch Überleiten von Chlormethyl über auf 280° erhitztes Naphtolnatrium dargestellt worden.

Während bei den eigentlichen Phenolen die Kaliumverbindung durch Einwirkung von Kalihydrat leicht darstellbar sind, liegen, wie v. Baeyer[2] fand, die Verhältnisse bei den Alkoholen der Terpenreihe weit ungünstiger. Als er den Methyläther des Terpineols darstellen wollte, begegnete er der Schwierigkeit, daſs Kalium und Natrium auf diese Art von Alkoholen kaum einwirken. Es gelang ihm aber trotzdem, in folgender Art zum Ziele zu kommen.

Terpineol wurde mit der siebenfachen Menge Toluol vermischt, darauf die flüssige Legierung von Kalium und Natrium eingetragen (siehe Seite 108) und mehrere Tage am Rückfluſskühler erhitzt, bis die Wasserstoffentwickelung fast ganz aufhörte. Zweckmäſsig nimmt man hierbei auf ein Molekül Terpineol ein Atom Kalium und die Hälfte des Gewichtes von letzterem an Natrium. Nach Entfernung des zurückbleibenden Natriums wird mit Jodmethyl am Rückfluſskühler gelinde erwärmt, und die ganze Operation, wenn nötig, noch einmal mit einer geringeren Menge Kalium-Natrium wiederholt. Der Terpineolmethyläther ist eine bewegliche, bei 207—209° siedende Flüssigkeit.

---

[1] *D. R.-P.* 71159. — [2] *B.* 26. 826.

In analoger Weise lassen sich alle anderen ähnlichen Alkohole in die Methyläther verwandeln. Man kann auch mit einem geringeren Toluolzusatz auskommen, so wurde in einem anderen Falle krystallisiertes Terpineol[1] mit der dreifachen Menge Toluol und einem Überschufs der flüssigen Kalium-Natriumlegierung 8 Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Als die abgekühlte und vom Metall abgegossene Flüssigkeit mit Jodmethyl versetzt wurde, trat die Reaktion schon bei gelindem Erwärmen ein und wurde schliefslich durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die abgesaugte Flüssigkeit liefert bei der fraktionierten Destillation den Methyläther, der hier bei ca. 212° übergeht.

In manchen aromatischen gechlorten Nitroverbindungen ist das Chlor infolge der benachbarten Nitrogruppen so leicht gegen Äthyl u. s. w. austauschbar, dafs für den Ersatz dieses Chlors durch Äthyl bereits alkoholische Kalilauge verwendbar ist, sich also nicht einmal die Herstellung von Kaliumalkoholat als nötig erweist, ein Weg, der zur Darstellung mancher Phenoläther besonders brauchbar ist.

Ausführlich untersucht hat in der Beziehung Willgerodt[2] die Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf α-Dinitrochlorbenzol, gelöst in derselben Alkoholart, und so α-Dinitrophenyläthyläther, -allyläther, -phenyläther u. s. w. dargestellt.

Er löste z. B. α-Dinitrochlorbenzol in Holzgeist und gofs langsam unter Umschütteln methylalkoholische Kalilauge zu. Die Umsetzung zum Äther zum α-Dinitroanisol

$$C_6H_3.(NO_2)_2.Cl + CH_3.OK = C_6H_3.(NO_2)_2.OCH_3 + KCl$$

vollzieht sich sofort. Nach dem Abdestillieren des Holzgeistes und Umkrystallisieren aus Alkohol ist er rein; in derselben Art kam er zu den anderen Äthern. So löste er das Chlorid in kochendem Glycerin; — es ist darin sehr schwer löslich, — und gab die berechnete Menge alkalischer Glycerinlösung zu, worauf sich der Mono-α-Dinitrophenylglycerinäther bildete

$$C_6H_3.(NO_2)_2.O.C_3H_5(OH)_2.$$

Überschufs an Alkali ist zu vermeiden, weil er sofort wieder verseifend wirkt.

Der Verlauf derartiger Umsetzungen nach anderer Richtung ist aufserordentlich selten beobachtet. In der Beziehung teilt Hjelt[3] mit, dafs, wenn das Kaliumsalz der Benzylalkohol-o-karbonsäure in alkoholischer Lösung mit Äthyljodid am Rückflufskühler erwärmt wird, infolge der Unbeständigkeit des Esters der Säure Phtalid entsteht

$$C_6H_4<{CH_2.OH \atop COOK} + JC_2H_5 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>O + KJ + C_2H_5.OH.$$

e) Natriumsalze und Halogenkohlenwasserstoffe.

Das über die Kaliumsalze allgemein vorangeschickte gilt sinngemäfs auch für die Natriumsalze.

[1] B. 26. 2560. — [2] B. 12. 762. — [3] B. 25. 525.

Nach vielen vergeblichen Versuchen konnte LADENBURG[1] nur in folgender Art zum Ester der sich nach Art von Amidosäuren verhaltenden Nipekotinsäure kommen: Genau abgewogene Mengen des Chlorhydrats der Säure und Natriumkarbonat — 1 Mol. auf 1 Mol. — wurden in wässeriger Lösung eingedampft, bei 130° getrocknet, die braune äufserst hygroskopische Masse

```
          CH2
H2C /         \ C < H
   |           |    COONa
   |           |
H2C \         / CH2
          NH
```

im heifsen Mörser gepulvert und mit 1 Mol. Jodmethyl im Einschlufsrohr 5—6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, nach Wasserzusatz der Alkohol verdampft und mit überschüssigem frisch gefällten Chlorsilber geschüttelt. Das Filtrat wird durch Sublimatlösung in ein schwerlösliches Quecksilberdoppelsalz verwandelt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach erneutem Filtrieren und Eindampfen krystallisiert ein Chlorhydrat aus, welches die Zusammensetzung des salzsauren Nipekotinsäuremethylesters besitzt.

Man erhält den Äthylester einer Rosanilinsulfosäure,[2] indem man 10 kg Natriumsalz dieser Säure, 50 Liter Wasser, 50 Liter Alkohol (spez. Gew. 0,830) und 750 g Natronlauge von 1,38 spez. Gew. unter Zusatz von 1,3 kg Jodäthyl am Rückflufskühler erhitzt, bis die zuvor gelbbraune Flüssigkeit eine violettrote Färbung angenommen hat. Hierauf werden wiederum 750 g Natronlauge von demselben spezifischen Gewicht und 1,3 kg Jodäthyl zugegeben und dieser Zusatz nach jedesmaligem Eintreten der violetten Färbung so oft wiederholt, bis im ganzen 4,5 kg Natronlauge und 7,8 kg Jodäthyl verbraucht sind.

Zur Ätherifizierung von Phenolen sind ebenfalls die Natriumverbindungen gut verwendbar.

So leitete VINCENT[3] über trockenes auf 190—200° erhitztes Phenolnatrium $C_6H_5.ONa$ einen Strom von Methylchlorid, und kam so zum Phenolmethyläther, zum Anisol $C_6H_5.O.CH_3$.

Orthooxychinolin liefert schon den Angaben von FISCHER und RENAUF[4] zufolge beim Kochen in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Ätznatron und 1 Mol. Bromäthyl den Äthyläther in einer Ausbeute von 80%

```
       H       H
       C       C
HC /     \ C /     \ CH
  |        |        |
HC \     / C \     / CH
       C       N
       |
     O.C2H5
```

[1] *B.* 25. 2771. — [2] *D. R.-P.* 2086. — [3] *B. Par.* 40. 106. — [4] *B.* 16. 717.

Vis[1] fand dann, dafs man, vom Silbersalz des Oxychinolins ausgehend, den Äther nicht erhält, was wir schon erwähnten, und dafs dieses von der anormalen Zusammensetzung des Silbersalzes herrührt. Er erhielt schliefslich aus 100 g α-Oxychinolin sogar über 100 g Äthyläther in folgender Weise. Dazu löst er das Oxychinolin in 500 g 96 prozentigem Alkohol und fügt zu der Flüssigkeit 40 g Ätznatron ($1^1/_2$ Mol.) in 40 g Wasser gelöst. Zu der abgekühlten Flüssigkeit, aus welcher sich dann o-Oxychinolinnatrium ausgeschieden hat, fügt man auf einmal 110 g Bromäthyl (also ebenfalls $1^1/_2$ Mol.) und erhitzt 5 Stunden, zuerst vorsichtig, später energischer auf dem Dampfbade. Die Anwendung eines Quecksilberverschlusses während dieser Zeit ist zu empfehlen. Aus der jetzt rotbraunen Masse wird der Alkohol abdestilliert, und der Rückstand am besten direkt im Kolben mit Äther zwei- bis dreimal ausgekocht. Dessen fraktionierte Destillation liefert sogleich den reinen Oxychinolinäthyläther.

Brühl[2] erhielt den Mentholäthyläther $C_{10}H_{19}O.C_2H_5$, als er 50 g Menthol $C_{10}H_{19}.OH$, also einen Alkohol der Terpenreihe, in 30 g trockenem Toluol löste, 8 g Natrium — die Anwendung der flüssigen Kaliumnatriumlegierung würde also die Reaktion erleichtern — zugab und unter Rückflufs im Ölbad zum Sieden erhitzte. Nach 15 Stunden wurde das unangegriffen gebliebene Natrium entfernt, die Mentholatlösung mit überschüssigem Jodäthyl versetzt und im Ölbad bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht. Nach Entfernung des entstandenen Jodnatriums mit Wasser wurde die wieder getrocknete Lösung nach dem Übertreiben des Toluols und Jodäthyls schliefslich in der Luftleere fraktioniert.

Das Chlor der Seitenketten aromatischer Verbindungen, z. B. des öfters im vorangehenden erwähnten Benzylchlorids, verhält sich doch ganz wie das aliphatischer Körper, und so kann man durch Einwirkung von Natriumacetat auf derartige Chloride zum Essigsäureester des betreffenden aromatischen Alkohols gelangen. In welcher Weise dieses Verhalten technisch für die Darstellung des o-Nitrobenzylalkohols aus Nitrotoluol verwertet wird, ergiebt sich aus folgendem:

Dem fast unentwirrbaren Gemisch, welches das in gewöhnlicher Weise chlorierte o-Nitrotoluol liefert, welches die Durchgangsstufe zur Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd hergeben soll, von dessen Gewinnungsweise an manchen Stellen des Buches die Rede sein wird, kann man mit Hilfe dieser altbekannten Reaktion folgender Art beikommen

$$CH_3—COONa + C_6H_5—CH_2Cl = C_6H_5—CH_2—COO—CH_3 + NaCl.$$

Man kocht 100 kg des Chlorierungsöles,[3] welches 40—50 % in der Seitenkette chloriertes Produkt enthält, wie man es durch direktes Chlorieren von Toluol bekommt, mit 300 kg Alkohol und 25—30 kg entwässertem Natriumacetat 70—80 Stunden am Rückflufskühler. Alsdann destilliert man den Alkohol ab und treibt mit Wasserdampf unangegriffenes Nitrotoluol über, worauf das o-Nitrobenzylacetat als ölige nach dem Abkühlen krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt. Durch Verseifen dieses Esters kommt man dann zum o-Nitrobenzylalkohol, der abgeprefst und hernach zum Orthonitro-

[1] *J. pr. Ch.* 2. 45. 530. — [2] *B.* 24. 3376. — [3] *D. R.-P.* 104360.

benzaldehyd oxydiert wird. Das Interesse an diesem Aldehyd beruht bekanntlich auf seiner Überführung in Indigo (siehe im Kapitel „Oxydation“).

Bevor wir die Natriumsalze verlassen, haben wir noch die merkwürdige Reaktion anzuführen, bei der mit der Verseifung einer Verbindung zugleich die Ätherifizierung ihres einen abgesprengten Teiles durchgeführt wird, indem als Verseifungsmittel Natriumäthylat (siehe im Kapitel „Verseifen“) verwendet wird.

Wir erfahren im Kapitel „Nitrieren“, dafs man zum Paranitrophenol am besten so kommt, dafs man Nitrotoluolsulfosäurenitrophenylester darstellt,[1] und diesen hernach mit Alkali verseift, wobei man das Natriumsalz der Nitrosäure und des p-Nitrophenols erhält

$$CH_3(NO_2)C_6H_3-SO_3-C_6H_4NO_2 + 2Na.OH = CH_3(NO_2)C_6H_3SO_3Na + NaOC_6H_4NO_2 + H_2O.$$

Kocht man nun statt mit Natronlauge mit Natriumalkoholat, so tritt wohl ebenfalls Verseifung, aber gleichzeitig Verätherung[2] des Phenols ein, und es erscheint mir nicht ausgeschlossen, dafs diese Methode allgemeinerer Anwendung zur Herstellung nitrierter Phenoläther fähig ist. Den Verlauf dieser zweiten Reaktion giebt die nachstehende Gleichung wieder

$$CH_3(NO_2)C_6H_3-SO_3-C_6H_4NO_2 + Na.OC_2H_5 = CH_3(NO_2)C_6H_3SO_3Na + C_2H_5.OC_6H_4NO_2.$$

Man erhält somit an Stelle von p-Nitrophenol hier sogleich p-Nitrophenetol. Man löst dazu 2 kg metallisches Natrium in 200 kg absolutem Äthylalkohol und setzt 20 kg von dem Dinitroprodukt des Toluolsulfosäurephenylesters zu. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflufskühler destilliert man den Alkohol ab und treibt den Nitrophenoläthyläther $C_6H_4.NO_2.O.C_2H_5$ mit Wasserdampf über, während eine Lösung von o-nitrotoluolsulfosaurem Natrium zurückbleibt.

---

[1] *D. R.-P.* 91314. — [2] *D. R.-P.* 95965.

Ätherschwefelsaure Salze.

Die Esterbildung beim Erhitzen der Salze organischer Säuren mit ätherschwefelsauren Salzen vollzieht sich folgender Gleichung entsprechend

$$SO_2<^{O.C_2H_5}_{OK} + CH_3-COOK = CH_3-COO.C_2H_5 + K_2SO_4.$$

Äthylschwefelsaures Kalium + essigsaures Kalium = Essigsäureäthylester + Kaliumsulfat

Die ätherschwefelsauren Kaliumsalze geben also zur Entstehung von Kaliumsulfat Veranlassung, sowie jodierte Kohlenwasserstoffe zur Entstehung von Kaliumjodid. Da nun ätherschwefelsaure Salze sich weit billiger als jodierte Kohlenwasserstoffe stellen, werden sie in der Technik möglichst viel an Stelle letzterer benutzt. Dazu kommt, daſs man jetzt die alkylschwefelsauren Salze quantitativ aus den Alkoholen herzustellen versteht, wie wir auf Seite 573 bei den anorganischen Estern — die alkylschwefelsauren Salze sind doch die Salze von Estersäuren — erfahren werden.

Auch die Salze von Phenolen reagieren in derselben Weise; so stellten Weselsky und Benedict[1] Resorcinäthyläther dar, indem sie 200 g Resorcin, 400 g Ätzkali und 800 g äthylschwefelsaures Kalium nebst so viel Alkohol, daſs die Mischung eine dünnbreiige Beschaffenheit annahm, einige Tage am Rückfluſskühler kochten.

Hlasiwetz und Habermann[2] erhielten den Monomethyläther des Hydrochinons $C_6H_4<^{OCH_3}_{OH}$ so, daſs sie 10 g Hydrochinon, 15 g methylschwefelsaures Kalium und 6 g Ätzkali nach gutem Durchmischen durch 6 Stunden im Rohr auf 170° erhitzten. Als Habermann[3] aber nach derselben Methode unter Abänderung der molekularen Gewichtsverhältnisse den Diäthylalizarinäther darstellen wollte, war die Ausbeute sehr schlecht.

Ätherphosphorsäure.

Die Darstellung der ätherschwefelsauren Salze in der aliphatischen Reihe macht keine Schwierigkeiten mehr, wie wir also auf Seite 573 bei der Amylschwefelsäure sehen werden. Anders liegen die Verhältnisse in der aromatischen Reihe. Ganz im Gegensatz zum äthylschwefelsauren Kalium $SO_2<^{O.C_2H_5}_{OK}$ ist das phenylschwefelsaure Kalium $SO_2<^{O.C_6H_5}_{OK}$ recht unbequem darstellbar, und diese Schwierigkeit wächst mit dem zunehmenden komplizierteren Bau der Ausgangsphenole, wie wir Seite 575 sehen werden. Die Einwirkung der Schwefelsäure, die bei den aliphatischen Alkoholen zur Alkylschwefelsäure führt, liefert ja bei aromatischen Körpern Sulfosäuren, führt also zum $C_6H_4<^{OH}_{SO_3K}$ phenolsulfosauren Kalium, statt zum phenylschwefelsauren Kalium.

Nun hat Schultze die merkwürdige Beobachtung gemacht, das Phosphorsäure mit Salicylsäure die Salicylphosphorsäure giebt, welche ihrerseits

---

[1] *M. Ch.* 1. 91. — [2] *Ann.* 177. 340. — [3] *M. Ch.* 5. 228.

mit Alkoholen oder Phenolen erhitzt, Salicylsäureester nebst regenerierter Phosphorsäure liefert. Die Darstellung der Salicylphosphorsäure finden wir Seite 570. Sicher ist, dafs Phosphorsäure sich nicht direkt an den Kern nach Art der Sulfogruppe anlagert. Ob das Verfahren, abgesehen von der Saloldarstellung, weitere Verwendung finden wird, ist wohl schwer zu sagen. Bei der Salicylsäure tritt also die Phosphorsäure mit ihrem Rest an die Stelle des Hydroxyls in der Karboxylgruppe.

Da somit Phosphorsäure nicht nach Art von Schwefelsäure auf den Benzolkern als solchen einzuwirken vermag, und sie in der Salicylsäure in die Karboxylgruppe geht, und so Salicylmetaphosphorsäure[1] bildet, kann sie zur Estergewinnung aus aromatischen Oxysäuren dienen, ja mag hierfür besonders verwendbar sein.

So kommt SCHULTZE[2] auf diesem Wege folgender Art zu Salicylsäureestern: Wird Salicylmetaphosphorsäure in Weingeist gelöst und kurze Zeit stehen gelassen, so tritt schon in der Kälte der Geruch nach Äthylsalicylat auf, ebenso verhält es sich mit Methylalkohol. Aber nicht nur die Alkohole der aliphatischen Reihe reagieren in dieser Weise, sondern auch die primären und tertiären Alkohole der Benzolreihe, als welch letztere man doch die Hydroxylderivate des Benzols, Naphtalins betrachten kann. Sind diese Alkohole flüssig oder leicht schmelzbar, so lösen sie die Salicylmetaphosphorsäure ihrerseits in der Kälte oder beim Erwärmen auf. Die so erhaltene anfangs klare Lösung trübt sich bei fortschreitender Temperaturzunahme, und bei 140 bis 150° scheidet sich die Lösung in zwei Schichten, von denen die obere den Ester, die untere die bei der Reaktion entstandene Phosphorsäure enthält.

Man erhitzt z. B. auf 140—150° Lösungen bezw. bei festen Alkoholen Gemische aus 80 kg Salicylmetaphosphorsäure mit 12 kg Methylalkohol, oder 17 kg Äthylalkohol, 39 kg Benzylalkohol, 35 kg Phenol, 53 kg Naphtol im Luft- oder Ölbade, und rührt, bis die Lösung der Salicylmetaphosphorsäure erfolgt ist.

Auch bei einem Überschufs an Hydroxylderivat verläuft die Reaktion im Sinne der Esterbildung, wenn die Temperatur unter 155° gehalten wird.

Zur Isolierung des Esters trennt man die entstandene Esterschicht von der Phosphorsäureschicht, wäscht mit Sodalösung und Wasser, entfernt, wenn es nötig ist, einen etwaigen Überschufs des Alkohols durch Wasserdampfdestillation, wobei das erste Destillat gesondert aufgefangen werden soll, wohl weil später etwas Ester mit übergeht. Alsdann destilliert man den Ester ab bezw. krystallisiert man ihn um.

Dimethylsulfat.

Dafs das Dimethylsulfat $SO_2<^{O.CH_3}_{O.CH_3}$ nach Art der Halogenalkyle reagiert, ist lange bekannt. Die Reaktion hat aber erst Bedeutung dadurch erlangt, dafs das Dimethylsulfat seit kurzer Zeit leicht zugänglich geworden ist. Denn es wird in guter Ausbeute erhalten, wenn Methylalkohol mit rauchender Schwefelsäure im Vakuum[3] destilliert wird. Zum Beispiel werden 400 Teile

---

[1] *D. R.-P.* 75830. — [2] *D. R.-P.* 85565. — [3] *Franz. Brev.* 287572. (1899.)

rauchende Schwefelsäure von 25 % SO_3-Gehalt unter gutem Rühren mit der Vorsicht mit 100 Teilen Methylalkohol gemischt, dafs dabei die Temperatur nicht über 30—40° steigt, worauf das Reaktionsgemisch im Vakuum bei 20 mm destilliert wird. Das Destillat wird mit verdünnter Sodalösung gewaschen, und zu seiner völligen Reinigung nochmals im Vakuum übergetrieben.

Nach Ullmann und Werner[1] vermag Dimethylsulfat in allen Fällen das Jodmethyl zu ersetzen, reagiert aber meistens noch bedeutend rascher und besser als dieses. Sein hoher Siedepunkt (187°) gestattet die Ausführung der Methylierung immer in offenen Gefäfsen, die Anwendung von Druckröhren, Autoklaven u. s. w. wird also vollständig vermieden. Zudem verläuft die Alkylierung infolge der grofsen Reaktionsfähigkeit der einen Methylgruppe des Dimethylsulfats äufserst rasch und in den meisten Fällen quantitativ.

Wenn es auch bisher nur zur Darstellung von Phenolmethyläthern und zur Methylierung von Amingruppen gedient hat, bei denen wir die Art seiner Benutzung aus den sich anschliefsenden Mitteilungen, die den nötigen Anhalt zu seiner Verwendung geben sollen, ersehen, so wird es doch auch für sonstige Methylierungszwecke sehr brauchbar sein.

Primäre aromatische Amine, wie Anilin z. B., reagieren mit Dimethylsulfat in ätherischer Lösung derart, dafs 2 Mol. Anilin sich mit 1 Mol. Dimethylsulfat verbinden, indem methylschwefelsaures Anilin

$$2C_6H_5.N{<}^{H}_{H} + SO_2{<}^{O.CH_3}_{O.CH_3} = C_6H_5.N{<}^{CH_3}_{H} + SO_2{<}^{O.CH_3}_{OH.C_6H_5.NH_2}$$

als krystallinischer Niederschlag ausfällt, während das gebildete Monomethylanilin, gemengt mit Spuren von Anilin und Dimethylanilin, sich in der ätherischen Lösung befindet. Die Alkylierung kann aber auch leicht bis zur Bildung der tertiären Base getrieben werden. m-Nitroanilin z. B. kann äufserst rasch und in vorzüglicher Ausbeute in m-Nitrodimethylanilin übergeführt werden.

Auf dieselbe Art und Weise, wie Phenole nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoyliert werden, kann man dieselben mittels Dimethylsulfat methylieren. Durch kurzes Schütteln der alkalischen Phenollösung mit der berechneten Menge Dimethylsulfat wird eine fast quantitative Methylierung bewirkt.

$$C_6H_5.ONa + SO_2{<}^{O.CH_3}_{O.CH_3} = C_6H_5.O.CH_3 + SO_2{<}^{ONa}_{O.CH_3}.$$

Wie sehr es das Arbeiten zu vereinfachen vermag, ergiebt sich z. B. aus folgenden: Durch Grimaux[2] war festgestellt worden, dafs aus Morphin durch Behandeln mit Jodmethyl und Natriumalkoholat Kodein entsteht, und letzteres demnach als Methyläther des Morphins, das eine phenolische Hydroxylgruppe enthält, aufzufassen ist. Durch Knoll[3] wurde das Verfahren technisch so ausgestaltet, dafs zur Darstellung von Methyl- oder Äthylmorphin Morphin bezw. Morphinalkali mit methyl- oder äthylschwefelsauren Salzen erwärmt wurde. Diese Umsetzung unter Bildung von Methyl- bezw. Äthylmorphin erfolgt sowohl in wässeriger als auch alkoholischer Lösung, und beim Arbeiten unter Druck wie auch ohne Druck. Um das Methylmorphin darzustellen,

---

[1] *B.* 33. 2476. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 5. 27. 278 (1881). — [3] *D. R.-P.* 39887 (1886).

löst man 1 Teil Morphin in 2 Teilen 90prozentigem Alkohol unter Zusatz von soviel Kali- oder Natronlauge, daſs alles Morphin in Lösung geht, versetzt diese Lösung mit methylschwefelsaurem Kalium oder Natrium in berechneter oder überschüssiger Menge und erhitzt 2 Stunden im Wasserbade am Rückfluſskühler, wobei die Kodeinbildung sich unter Bräunung und Trübung der Flüssigkeit vollzieht. Ganz analog erfolgt die Darstellung des Äthylmorphins.

Aus späteren Mitteilungen[1] ergiebt sich, daſs diese Reaktion aber nicht glatt verläuft, sondern beträchtliche Mengen Morphin unverändert bleiben. Nun hat v. PECHMANN[2] bei seinen Arbeiten über das Diazomethan gefunden, daſs es zu Methylierungen verwendbar ist, und Säuren, Phenole und ähnliche Verbindungen in ihre Ester bezw. Äther verwandelt, wobei die Reaktion beim Phenol nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_5.OH + CH_2N_2 = C_6H_5.O.CH_3 + N_2.$$

Sie vollzieht sich in verdünnter ätherischer Lösung schon in der Kälte.

Dieses Verfahren läſst sich auf das Morphin übertragen, und hier werden die Ausbeuten an Kodein fast quantitativ. Seine Ausführung gestaltet sich derart, daſs man zu einer kühl gehaltenen ätherischen Diazomethanlösung, deren Gehalt eventuell durch Titration mittels Jod festzustellen ist, die äquimolekulare Menge Morphin in feingepulvertem Zustande oder besser in absolut methyl- oder äthylalkoholischer Lösung flieſsen läſst. Sobald unter Stickstoffentwickelung Entfärbung eingetreten ist, wird das Lösungsmittel entfernt, und das hinterbleibende Kodein, welches, wenn nicht von selbst, auf Anreiben mit verdünntem Alkali sofort fest wird, völlig gereinigt.

Eine Verbesserung dieser Methode wurde dann noch dadurch zu erreichen gesucht, daſs das Diazomethan gar nicht erst als solches isoliert zu werden braucht, daſs man vielmehr seine Bildung[3] und die Methylierung des Morphins in einer Operation vereinigt, indem man in ein durch Zusatz der berechneten Menge Nitrosomethylurethan (als den Lieferanten für das Diazomethan) zu einer Lösung von Morphin erhaltenes Gemisch langsam eine Alkalilösung, z. B. wässerige oder alkoholische Kalilauge, einlaufen läſst. Die Reaktion vollzieht sich dabei offenbar in der Weise, daſs das durch Einwirkung des Alkalis auf das Nitrosomethylurethan frei werdende Diazomethan in statu nascendi mit dem Morphin in Reaktion tritt. Zum Beispiel werden 285 g Morphin und 132 g Nitrosomethylurethan in 1000 g Methylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung läſst man unter Umrühren langsam eine Lösung von 50 g Ätzkali in 800 g Methylalkohol flieſsen. Nachdem alles Kali zugegeben ist, wird der Methylalkohol abdestilliert, und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Beim Verdunsten der Benzollösung bleibt das Kodein in krystallinischer Form zurück.

MERCK[4] hat hernach gefunden, daſs die leicht eine Alkylgruppe abgebenden neutralen Schwefelsäureester zur Darstellung aliphatischer Morphinäther besonders geeignet sind, und daſs die damit erzielten Effekte an Leichtigkeit der Reaktion und vorzüglicher Ausbeute nichts zu wünschen übrig lassen, somit die Dimethylsulfatmethode wohl auch der Darstellung des Kodeins mittels des Diazomethans überlegen ist. Der Vorteil des Verfahrens gegen-

[1] *D. R.-P.* 92789 (1896). — [2] *B.* 28. 1624. — [3] *D. R.-P.* 95644 (1897).
[4] *D. R.-P.* 102634 (1898).

über der Anwendung des methylschwefelsauren Kaliums besteht darin, dafs hier keine Bräunung oder Trübung der Flüssigkeit eintritt, und der Verlauf des Prozesses ein durchaus glatter ist. Bei einer Substanz wie Morphin, deren Alkalisalze oder alkalische Lösungen so leicht Zersetzungen preisgegeben sind, bedeutet diese Bräunung beim Kochen mit ätherschwefelsaurem Salz eine nicht unbedenkliche Erscheinung. Im direkten Gegensatze dazu tritt bei Verwendung von Dimethylsulfat keinerlei Bräunung, also keine Bildung von Zersetzungsprodukten ein. Kommt Dimethylsulfat zu der alkoholischen Morphinalkalilösung, so beginnt die Reaktion sofort, und wird durch schwaches Erwärmen, ohne dafs letzteres aber absolut erforderlich wäre, alsbald beendet. Methylschwefelsaures Alkali scheidet sich aus, und in der klaren Lösung befindet sich das Kodein neben etwaigem unverändertem Morphin. Man arbeitet z. B. so, dafs man 100 Teile Morphin mit 8,5 Teilen metallischem Natrium und 700 Teilen Alkohol löst, und 41,6 Teile Dimethylsulfat zufügt. Die Mischung wird bis zur beendeten Reaktion gerührt oder geschüttelt bezw. durch schwaches vorsichtiges Erwärmen rascher umgesetzt.

Aus dieser in historischer Folge wiedergegebenen Entwickelung der Darstellung des Kodeins aus Morphin sehen wir erstens ihre Schwierigkeit an sich, die sogar zum Diazomethan als Methylierungsmittel greifen liefs, und zweitens die völlige Überwindung dieser Schwierigkeit durch die Auffindung der Leichtzugänglichkeit des Dimethylsulfats.

Ester anorganischer Säuren.

a) Borsäure- und Arsensäure.

Die Ester der Borsäure und Arsensäure haben in neuerer Zeit eine höchst merkwürdige Verwendung bei Arbeiten in der Alizarinreihe gefunden. Behandelt man z. B. Anthrachinon in bestimmter Weise mit Schwefelsäure, so wird es oxydiert. Es bilden sich Oxyderivate. Setzt man aber bei dieser Oxydation Borsäure[1] oder Arsensäure[2] zu, worüber wir Ausführliches im Kapitel „Oxydation“ finden, so werden die Hydroxylgruppen im Entstehungsmomente von ihnen esterifiziert. Da nun diese Borsäureester und Arsensäureester in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure auch bei den höchsten Temperaturen beständig sind, so werden die sonst so leicht angreifbaren, sich durch die Oxydation bildenden Polyoxyanthrachinone sowie auch ihre Amidoderivate in dieser esterifizierten Form vor den zerstörenden Eingriffen der anwesenden Agentien, also erstens der konzentrierten Schwefelsäure, und zweitens, wenn man von nitrierten Alizarinderivaten ausgeht, vor dem Sauerstoff intakt gebliebener Nitrogruppen[3] geschützt.

Dafs hierbei wirklich Esterbildung eintritt, folgt daraus, dafs, wenn man z. B. in eine Lösung von Alizarin in konzentrierter Schwefelsäure Borsäure einträgt, und sofort eine Probe der Lösung durch weiter zugesetzte konzentrierte Schwefelsäure verdünnt, nicht mehr die bräunlich rote Farbe einer so behandelten borsäurefreien Alizarinlösung, sondern eine violette Färbung auftritt (siehe also im Kapitel „Oxydation“).

---

[1] *D. R.-P.* 74562. — [2] *D. R.-P.* 74593. — [3] *D. R.-P.* 79768.

Häufig haben wir im vorangehenden schon darauf hingewiesen, von welchem Interesse es für den glatten Verlauf von Reaktionen ist, bewegliche Wasserstoffatome, die sich an der Reaktion nicht weiter beteiligen sollen — und das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist wohl das allerbeweglichste — wenn es irgend angängig ist, festzulegen. Hier haben wir ein Beispiel dafür, dafs sich das selbst noch bei Temperaturen von 300° ermöglichen läfst und bewährt.

b) Metaphosphorsäure.

Zur Darstellung der Salicylmetaphosphorsäure, die wegen ihrer weiteren Verwendbarkeit zur Gewinnung von Estern der Salicylsäure (siehe Seite 566) von besonderem Interesse ist, mischt man nach Schultze[1] in einem eisernen mit Rührwerk versehenen Kessel 150 kg Salicylsäure und 78 kg käufliches Phosphorpentoxyd. Darauf wird durch gelindes Anheizen die Reaktion eingeleitet. Die Temperatur steigt durch die Reaktionswärme auf 65°. Man operiert in einem Luftbade (doppelwandigem Kessel) oder einem Ölbade, und vorteilhaft in einer Kohlensäureatmosphäre unter schwachem Druck. Die Temperatur erhält man sodann 2 Stunden auf 90°. Bei zu hoher Temperatur verharzt so ziemlich alles. Danach hat sich eine dickflüssige gelbe Masse gebildet, welche beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt. Sie enthält als Hauptprodukt die Salicylmetaphosphorsäure. Zur Isolierung wird das Reaktionsprodukt mit möglichst alkoholfreiem Chloroform zweimal zur Entfernung von etwas Harz ausgekocht. Zurück bleibt dann die in diesem Mittel unlösliche Salicylmetaphosphorsäure. (Behandelt man aber Salicylsäure mit Phosphorpentoxyd z. B. bei Gegenwart von Xylol, so erhält man weder die neue Säure noch das Harz, sondern Salicylid und Polysalicylid.)

Die wässerigen Lösungen der Salicylmetaphosphorsäure, die in kaltem Wasser sehr löslich ist, zersetzen sich beim Kochen sofort, allmählich auch beim Stehen in die Komponenten.

Nach den Angaben Schultzes tritt also der Rest der Metaphosphorsäure an die Stelle des Hydroxyls in der Karboxylgruppe der Salicylsäure, wonach sich in diesem Falle dieses Hydroxyl wie das eines Alkohols verhielte, obgleich nebenbei in der Salicylsäure ein zweites alkoholisches Hydroxyl vorhanden ist. Jedenfalls ist danach die Salicylmetaphosphorsäure in ihrer Konstitution ganz verschieden von den sonst bekannten Ätherschwefelsäuren auch von der Salicylschwefelsäure, deren Darstellung in Form ihres Kaliumsalzes wir Seite 575 finden, gehört danach auch kaum als solche an diese Stelle, sondern nur als Durchgangsstadium für die Esterbildung. Eine genaue Aufklärung dieser Verbindung wäre jedenfalls von grofsem Werte. Sollte sie nur das erst aufgefundene Glied solcher Verbindungen mit Phosphorsäure sein, sollten also entsprechende Verbindungen auch von anderen Säuren zu erhalten sein, so könnte diese Methode der Estergewinnung über die Metaphosphate gröfseres Interesse gewinnen, und zweitens ist ja nicht ausgeschlossen, dafs diese Verbindungen von so merkwürdiger Konstitution auch noch zu Umsetzungen ganz anderer Art verwendbar wären.

[1] *D. R.-P.* 75830.

c) Salpetersäure.

Nach HAY[1] soll die beste Darstellung des Glycerintrinitrats (Nitroglycerins) $C_3H_5.(NO_2)_3$ die sein, dafs man eine Mischung von 30 g rauchender Salpetersäure und 60 g konzentrierter Schwefelsäure auf 10 g Glycerin wirken läfst. Zu Beginn des Eintröpfelns des Glycerins mufs die Temperatur des Säuregemisches 0^0 betragen, die während des Prozesses nicht über 10^0 steigen darf. Man scheidet das Nitroglycerin aus dem Gemisch durch Eingiefsen in Wasser ab. Die Ausbeute ist dann 234 $^0/_0$ statt der theoretischen 246 $^0/_0$.

So aufserordentlich viel auch in Rücksicht auf die Sprengstoffe die Salpetersäureester von mehrwertigen Alkoholen und Kohlehydraten hergestellt worden sind, eine zusammenhängende wissenschaftliche Durcharbeitung der geeignetsten Darstellungsmethode und der entstehenden Körper haben erst WILL und LENZE[2] im Jahre 1898 veröffentlicht.

Sie haben die verschiedenartigsten Repräsentanten der Zuckergruppe in ihre Salpetersäureester übergeführt, die entstandenen Ester sorgfältig gereinigt und genau untersucht.

Im allgemeinen verfuhren sie so, dafs die möglichst reine, trockene feingepulverte Substanz in auf 0^0 abgekühlte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 eingetragen und so gelöst wurde. Hierauf ward tropfenweise kalte konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 zu der durch Eiswasser gekühlten salpetersauren Lösung zugegeben. Dabei entsteht nach einiger Zeit, bei einigen Zuckern rascher, bei anderen langsamer, Trübung und Abscheidung von Öltropfen oder zuweilen, z. B. bei der Rhamnose, eines festen Niederschlages. In der Regel wurden auf 1 g des Zuckers 10 ccm Salpetersäure und 20 ccm Schwefelsäure verwendet. Nach Zusatz der Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegeben und hier zur vollständigen Abtrennung des Nitrierproduktes von dem Säuregemisch, wenn nötig, einige Zeit ruhig stehen gelassen. In der Regel waren die Lösungen fast farblos, zuweilen, wie bei Nitrierung der Ketosen, durch Stickoxyde schwach gelb gefärbt. Nach Abscheidung aus der Säure wurden die Produkte mittels viel Eiswasser rasch abgespült, dann in einen Mörser übergeführt und unter Durchkneten bei fortwährendem Wechsel des Eiswassers so lange gewaschen, bis die saure Reaktion fast völlig verschwunden war. Die Produkte wurden dabei meist fest und zerreiblich. Einige blieben auch bei gewöhnlicher Temperatur fest, so dafs sie auf Thon getrocknet und dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol weiter verarbeitet werden konnten, andere wurden, sobald die Temperatur des Wassers über den Nullpunkt stieg, wieder weich, zähe, sirupartig; sie mufsten direkt aus dem Mörser in Alkohol gelöst und aus der Lösung fraktioniert abgeschieden werden. Teilweise wurden sie so direkt krystallisiert erhalten, teilweise schieden sie sich als wasserklare ölige Produkte ab, die erst nach mehrmaligem Fraktionieren und längerem Stehen erstarrten. Die Mehrzahl der Nitrierungsprodukte wurde so krystallisiert erhalten, einige nur in charakteristischen traubenartigen Aggregaten, die ein krystallinisches Aussehen haben, aber bei näherer Prüfung sich

---

[1] *J. B.* 1885. 1175. — [2] *B.* 31. 69.

als amorph erwiesen. Die Produkte aus Glukose und Xylose konnten trotz zahlreicher Bemühungen nur als in der Kälte feste, zerreibliche, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, fadenziehende Massen erhalten werden.

Im allgemeinen sind die so hergestellten Salpetersäureester löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol (wenigstens in der Siedehitze), unlöslich in Wasser und Ligroin. Konzentrierte Salpetersäure löst sie leicht, konzentrierte Schwefelsäure fällt sie aus der Lösung meist ölartig wieder aus. In konzentrierter Salzsäure sind sie in der Kälte unlöslich, beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Chlorentwickelung ein, bei den Monosacchariden anscheinend leichter, als bei den Disacchariden. Durch Kochen mit Wasser werden sie allmählich unter Abspaltung von Stickstoffoxyden zersetzt und so langsam in Lösung gebracht. Alkalien zersetzen die Ester leicht unter Bildung von stickstoffärmeren oder stickstofffreien Produkten. Die Nitrierungsprodukte reduzieren leicht FEHLINGsche Lösung in der Wärme, sie drehen die Ebene des polarisierten Lichtes. Bei langsamem Erhitzen im Schmelzröhrchen zersetzen sie sich unter Aufschäumen und Entwickelung gelber Dämpfe zwischen 120—140°, vereinzelt auch bei noch höherer Temperatur, bei raschem Erhitzen unter Explosion. Auch bei langandauerdem Erwärmen bei 50°, zuweilen auch beim Lagern bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht zersetzen sich Zuckernitrate, wenn auch verschieden rasch.

Als sie Stärke auf gleiche Weise behandelten, bekamen sie ein Hexanitrat. Auch auf Cellulose, also zur Herstellung von Schiefsbaumwolle, ist die Methode gut anwendbar. Sie ist eben für alle die Alkohole und alkoholische Gruppen enthaltenden aliphatischen Körper verwendbar, die genügend widerstandsfähig gegenüber dem Gemisch der Salpetersäure und Schwefelsäure sind.

d) Salpetrige Säure.

Die salpetrige Säure bringt man für Zwecke der Esterbildung am besten in statu nascendi zur Anwendung. So ist nach WITT[1] der einfachste Weg für die Darstellung von Äthyl-Isobutyl- und Amylnitrit folgender: Man mischt eine verdünnte wässerige Lösung von Natriumnitrit mit etwas mehr als der theoretischen Menge des Alkohols und läfst in der Kälte verdünnte Salzsäure zufliefsen. Äthylnitrit entweicht bei der Reaktion als Gas, welches gewaschen, getrocknet und durch Kälte verdichtet wird. Die höheren Homologen scheiden sich als ölige Schichten ab, welche, abgehoben und rektifiziert, das betreffende Nitrit sofort rein in fast quantitativer Ausbeute liefern.

Nach BAEYER und VILLIGER[2] erfolgt diese Esterifikation auch in verdünnter, wässeriger Lösung so schnell wie eine Salzbildung. Am auffallendsten ist das beim Benzylalkohol. Trägt man in die angesäuerte, wässerige Lösung dieses Alkohols Natriumnitrit ein, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich durch Abscheidung von Benzylnitrit.

$$C_6H_5.CH_2.OH + NO_2H = C_6H_5.CH_2.NO_2 + H_2O.$$

Zur Darstellung desselben wurden 10 g Benzylalkohol mit 60 ccm Wasser und 25 g 30prozentiger Schwefelsäure gemischt und unter Kühlung im Kälte

---

[1] *B.* 19. 915. — [2] *B.* 34. 755.

gemisch mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in 100 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Das gebildete Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit Soda entsäuert, mit Kaliumkarbonat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Unter 35 mm Druck ging fast alles bei 80—83° über. Das Benzylnitrit ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem spezifischen Nitritgeruch, aber im Gegensatz z. B. zum Amylnitrit, ohne jede Reizwirkung auf Nasen- und Augenschleimhaut. Es zersetzt sich beim Aufbewahren sehr schnell. Schon nach 2 Tagen hatte sich die Flüssigkeit grün gefärbt, sie trübte sich dann durch Wasserabscheidung unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Hierbei entsteht in reichlicher Menge Benzaldehyd. Ein Zusatz von Seignettesalz erhöht die Beständigkeit, wie auch bei den anderen Alkylnitriten.

e) Schwefelsäure.

Die Darstellung des Dimethylsulfats besprachen wir bereits. Wir wollen hier nun zuerst die Darstellung der alkylschwefelsauren Salze kennen lernen, daran die aromatischen Schwefelsäuren reihen, und mit gemischten Estern schliefsen.

Bei der Verwendung des Dimethylsulfats und der ätherschwefelsauren Salze zur Esterdarstellung hörten wir schon von der aufserordentlichen Vervollkommnung, die ihre Gewinnung in den letzten Jahren erfahren hat. Die Bereitung der Ätherschwefelsäuren erfolgte bis zur Auffindung des folgenden Verfahrens durch Merck teilweise durch Erwärmen von Alkoholen mit konzentrierter Schwefelsäure, wie beim Methyl- und Äthylprodukt auf dem Wasserbade, oder bei den höheren Homologen durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure $SO_2<^{Cl}_{OH}$ auf diese höheren Homologen. Letztere Homologen konnten nämlich mittels Schwefelsäure allein nicht erhalten werden, weil die Mischung von Schwefelsäure und den höheren Alkoholen sich unter Selbsterhitzung, Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von Kohlenwasserstoffen der Ölgasreihe zersetzt.

Selbst bei den Ätherschwefelsäuren des Methyl- und Äthylalkohols, so endlose Arbeiten auch darüber vorliegen, war die Bildung keine quantitative, und die höheren Homologen sind der schlechten Ausbeuten halber geradezu schwer zugängliche Körper gewesen.

Das Verfahren,[1] nach welchem man aber jetzt sämtliche Ätherschwefelsäuren der Fettreihe in theoretischer Ausbeute erhält, beruht auf der Einwirkung von Schwefeltrioxyd in der Kälte auf die in wenig Schwefelsäure gelösten Alkohole. Hierbei findet erstens absolut vollständige Überführung der Alkohole in die Ätherschwefelsäuren statt, und zweitens tritt bei den höheren Gliedern keine Spur von Zersetzung und Bildung von schwefliger Säure ein. Es wird daher bei geeignetem Weiterarbeiten die geradezu theoretische Ausbeute erhalten. Die Ausführung des Verfahrens ist z. B. folgende:

90 Teile Amylalkohol werden unter Eiskühlung mit 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in einem Rührkessel gemischt und dann unter fortwährendem Kühlen 100 Teile 80prozentiges Oleum (rauchende Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt) langsam eingetragen, so dafs keine Temperatur-

[1] *D. R.-P.* 77278.

erhöhung eintritt. Alsdann läfst man die Mischung unter Wasserkühlung 12 Stunden stehen. Es tritt hierbei keinerlei Zersetzung ein. Die Schmelze wird nun auf Eis gegossen und mit Wasser verdünnt. Man erhält eine klare fast farblose Lösung. Diese wird kalt mit Kreide oder Kalk neutralisiert, filtriert, das Filtrat mit Soda in das Natriumsalz übergeführt, und die Lösung alsdann im Vakuum zur Trockne gedampft. Letzteres ist erforderlich, um ein absolut reines Produkt und eine vollständige Ausbeute zu erzielen. Das so erhaltene Produkt bildet eine fettglänzende, völlig weifse, geruchlose Krystallmasse. Aus obiger Menge Amylalkohol werden 200 Teile amylschwefelsaures Natrium $SO_2<^{O.C_5H_{11}}_{ONa}$ erhalten, eine Ausbeute, die der theoretischen gleichkommt.

Man kann auch, ohne dafs das Resultat wesentlich beeinflufst wird, in den mit Eis gekühlten Alkohol eine bedeutend verdünntere rauchende Schwefelsäure einfliefsen lassen, z. B. 400 Teile Oleum von 20 % Anhydridgehalt.

Zur Gewinnung aromatischer Ätherschwefelsäuren ist von Baumann[1] das Kaliumpyrosulfat empfohlen worden, das bis heute das einzige hierzu brauchbare Reagens geblieben ist.

Bei der Reaktion hängt alles von seiner Beschaffenheit ab. Verfasser hat sich oft überzeugt, dafs die Handelssorten fast nie für diesen Zweck zu brauchen sind. Es will ihm deshalb am richtigsten scheinen, dafs man sich das pyroschwefelsaure Kalium für diesen Zweck selbst bereitet. Dazu verfährt man so, dafs man eine gewogene Menge Kaliumbisulfat in einem Platintiegel so lange erhitzt, bis die öfters kontrollierte Gewichtsabnahme den genauen Übergang des Inhalts ins Pyrosulfat anzeigt. Auch Heymann und Königs[2] müssen schlechte Erfahrungen mit dem Pyrosulfat gemacht haben. Sie geben als charakteristische Reaktion, welche es leicht vom sauren schwefelsauren Kalium zu unterscheiden gestattet, an, dafs man es nach Baumanns sogleich ausführlich folgender Methode mit 1—2 g p-Kresol im Reagensglas erhitzt, worauf sich bereits etwas von dem verhältnismäfsig beständigen und in kaltem 50prozentigen Alkohol schwer löslichen p-kresylschwefelsaurem Kalium gebildet haben mufs, falls es brauchbar sein soll.

Baumann verfährt zur Darstellung des phenylschwefelsauren Kaliums

$$K_2.SO_4.SO_3 + C_6H_5.OK = K_2SO_4 + C_6H_5.O.SO_3K$$

folgendermafsen:

100 Teile Phenol werden mit 60 Teilen Kaliumhydroxyd und 80 bis 90 Teilen Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht. Sobald die Mischung auf 60—70° erkaltet ist, werden 125 Teile feingepulvertes Kaliumpyrosulfat allmählich in dieselbe eingetragen. Nachdem die Masse unter häufigem Schütteln 8—10 Stunden bei 60—70°, über welche Temperatur man nicht hinausgehen darf, erhalten ist, ist die Reaktion im wesentlichen vollendet. Der Inhalt des Kolbens wird mit siedendem Alkohol von 95 % extrahiert und heifs filtriert. Das Filtrat erstarrt zu einem Brei von phenylschwefelsaurem Kalium. Die Ausbeute beträgt 25—30 % von der Menge des angewandten Phenols an diesem leicht zersetzlichen Salze.

[1] *B.* 11. 1907 und *Z.* 2. 337. — [2] *B.* 19. 3305.

Auf dieselbe Art kommt man zu den Ätherschwefelsäuren der Oxysäuren. Man löst z. B. 10 Teile Salicylsäure mit 8 Teilen Ätzkali in ca. 25 Teilen Wasser und setzt unter schwachem Erwärmen und beständigem Schütteln 17 Teile gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium allmählich zu. Nach einigen Stunden wird die Masse mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90% heifs extrahiert, und das Filtrat giebt nach dem Versetzen mit dem gleichen Volumen Äther eine dicke Flüssigkeit, die das gesuchte Salz enthält. Sie wird in wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure neutralisiert und mit absolutem Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert dann das salicylätherschwefelsaure Kalium

COOK
$O.SO_3K$

aus.

Als v. Baeyer[1] eine konzentrierte Lösung von Indoxyl in Kalilauge mit pyroschwefelsaurem Kalium behandelte, erhielt er nach dem Abfiltrieren des aus unangegriffenem Indoxyl gebildeten Indigos eine farblose Flüssigkeit, die alle Eigenschaften einer Lösung von indoxylschwefelsaurem Kalium besafs. Doch stellte er dieses Salz

$O—SO_3K$

nicht in fester Form dar. In Krystallen ist es zuerst im Jahre 1880 aus Harn von Hunden, nach Verfüttern von Indol,[2] erhalten worden. Die indigobildende Substanz, die bekanntlich in jedem Harn — auch im menschlichen — spurenweise vorkommt (siehe die Anmerkung Seite 13), über die man nichts näheres wufste, hatte, bis sie als dieses Kaliumsalz erkannt wurde, den Phantasienamen Indikan geführt. Das indoxylschwefelsaure Kalium krystallisiert aufserordentlich schwer. Auch Thesen,[3] der es 1893 nicht aus Harn u. s. w., sondern aus der Phenylglycin-o-karbonsäure mittels pyroschwefelsaurem Kalium dargestellt hat, konnte, trotzdem er also von einem weit reineren Produkt ausging, das Salz nur mit grofser Mühe krystallisiert erhalten.

Auch er sagt, dafs eine notwendige Bedingung für das Gelingen dieser Synthese die völlige Reinheit des pyroschwefelsauren Kaliums ist, dafs es weder neutrales noch saures schwefelsaures Kalium enthalten darf. Viele Schmelzen selbst mit dem besten pyroschwefelsauren Kalium sind ihm aber völlig mifslungen, ohne dafs er den Grund ermitteln konnte, und die Ausbeute an indigogebender Substanz, das ist also an indoxylschwefelsaurem Kalium, war stets so klein, dafs immer nur viele Schmelzen zusammen ein wenig krystallisiertes indoxylschwefelsaures Kalium gaben.

Zu neutralen Schwefelsäureestern wird man, abgesehen von der bereits besprochenen Darstellung des Dimethylsulfats, mittels Silbersulfat kommen.

[1] *B.* 14. 1745. — [2] *Z.* 3. 256. — [3] *Z.* 23. 25.

So stellte STEMPNEWSKI[1] aus ihm und Jodäthyl den Schwefelsäurediäthylester $SO_2<{O.C_2H_5 \atop O.C_2H_5}$ dar.

Die Gewinnung neutraler Schwefelsäureester ist ORLOWSKI[2] auch auf ganz anderem Wege gelungen. Er giebt an, dafs er durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid SO_3HCl auf Phenol den Schwefelsäurediphenylester $SO_2<{O.C_6H_5 \atop O.C_6H_5}$ erhalten hat. Dieser Ester zersetzt sich aber bereits beim Zusammentreffen mit Wasser. Dagegen sind gemischte Schwefelsäureester,[3] wie sie durch Austausch eines Phenolrestes in solchen Estern gegen einen Alkoholrest erhalten werden, durch Wasser nicht zersetzlich. Zu ihrer Darstellung geht er nun statt vom Sulfuryloxychlorid $SO_2<{Cl \atop OH}$ von Alkylschwefelsäurechloriden wie $SO_2<{O-C_2H_5 \atop Cl}$ aus; z. B. werden 124 Teile Guajakol mit 40 Teilen Ätznatron und 300 Teilen Wasser in Lösung gebracht. Zur gekühlten Lösung werden unter kräftigem Rühren 145 Teile Äthylschwefelsäurechlorid zutropfen gelassen. Alsdann wird noch einige Zeit gerührt und das schwere Öl von der Salzlauge getrennt. Ersteres wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und dann mit Wasserdampf überdestilliert. Der so erhaltene Äthylschwefelsäureguajakolester

$$SO_2<{O-C_2H_5 \atop Cl} + C_6H_4<{OH \atop O.CH_3} = SO_2<{O-C_2H_5 \atop O-C_6H_4-O.CH_3} + HCl$$

stellt ein Öl vor, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und bei 200° unter geringer Zersetzung siedet. Das Verfahren erwies sich auch als mit anderen Phenolen wie Isoeugenol, sowie Butyl-Amylschwefelsäurechlorid u. s. w. ausführbar. In Gegenwart von Pyridin (Seite 222) würde die Reaktion wohl besser verlaufen.

Schlufsbemerkungen.

Wir haben nun im vorangehenden alle wichtigen zur Gewinnung von Estern aus Säuren und Alkoholen und von Phenoläthern auf direktem Wege zur Anwendung kommenden Methoden kennen gelernt. Aber aufserdem giebt es noch eine Anzahl indirekter, oft nur für einen Fall brauchbarer Verfahren, deren Besprechung nicht mehr in den Rahmen unseres Buches fällt. Doch wollen wir nicht unterlassen wenigstens darauf hinzuweisen.

So giebt es aufser den vielen Darstellungsarten des Salicylsäurephenylesters, die wir bereits kennen, noch folgende, die auf der merkwürdigen Beobachtung beruht, dafs Salicylsäure,[4] wenn sie für sich allein auf 220—230° erhitzt wird, und während des Erhitzens das Wasser entfernt und der Luftzutritt möglichst verhindert wird — im Laboratorium erhitzt man einfach in einem Kolben mit engem Halse — in Salicylsäurephenylester übergeht, wobei die Ausbeute eine quantitative ist.

$$2\,C_6H_4<{OH \atop COOH} = C_6H_4<{OH \atop COO.C_6H_5} + CO_2 + H_2O.$$

Das Verhalten von Oxysäuren, deren Konstitution entsprechende Esterbildungen ermöglicht, scheint bisher wenig untersucht zu sein.

---

[1] *B.* 11. 514. — [2] *B.* 8. 332. — [3] *D. R.-P.* 73165. — [4] *D. R.-P.* 62276.

Die Reaktion scheint übrigens nur für Orthooxysäuren zuzutreffen. Denn Gräbe und Eichengrün[1] geben an, dafs m-Oxybenzoesäure bei 200—220° unverändert bleibt, während p-Oxybenzoesäure fast ganz in Phenol und Kohlensäure gespalten wird.

In sehr merkwürdiger Weise kann auch Chlorameisensäureester für unseren Zweck herangezogen werden, womit wir diesen Abschnitt schliefsen wollen. Läfst man ihn nämlich auf ameisensaures Natrium wirken, so erhält man nach der Gleichung

$$H.COONa + Cl.COO.C_2H_5 = NaCl + CO_2 + H.COO.C_2H_5$$

Ameisensäureäthylester in guter Ausbeute. Bei der Benzoesäure ist die Ausbeute infolge von Nebenreaktionen schlecht. Aber hinwiederum ist unser Reagens im stande, wenn man in ein phenolisches Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff Kalium gebracht hat, durch Einwirkung auf dieses, jetzt an Stelle des Kaliums den Rest $COO.CH_3$ treten zu lassen. So erhält man durch seine Einwirkung auf Morphin,[2] über dessen Methyläther wir im vorangehenden so ausführliches hörten, wenn es in der theoretischen Menge Kalilauge gelöst ist, sogleich den Morphinkarbonsäureester und zwar in theoretischer Ausbeute nach der Gleichung

$$C_{17}H_{18}NO_2.OK + Cl.COO.CH_3 = C_{17}H_{18}NO_2.O.COO.CH_3 + KCl.$$

Im vorangehenden Abschnitt finden wir näheres über die Darstellung oder das Verhalten folgender Verbindungen:

[1] *Ann.* 269. 323. — [2] *Ar.* 189. 618.

Kondensation.

Unter Kondensation verstehe ich die Bildung eines neuen Körpers durch Zusammentritt zweier anderer, wenn aus den beiden Komponenten ein Molekül Wasser, Alkohol, Salzsäure, Ammoniak oder Halogen u. s. w. austritt.

Kaum nötig zu bemerken ist wohl, dafs daher die Esterbildung (siehe deshalb auch dort) nur ein Spezialfall der Kondensation ist. Sie ist aber der Übersichtlichkeit halber in einem besonderen Kapitel behandelt.

Es kommen auch innere Kondensationen vor, indem das Molekül eines Körpers z. B. an sich Wasser verliert und in eine neue Substanz übergeht. Dahin gehört z. B. der Wasserverlust, den Ammoniumsalze organischer Säuren erleiden, wenn man sie erhitzt. So liefert ja auf diesem Wege essigsaures Ammonium $CH_3.COO.NH_4$ Acetamid $CH_3.CO.NH_2$. Solchen Körpern kann doch sogar durch wasserentziehende Mittel z. B. Phosphorsäureanhydrid noch ein weiteres Molekül Wasser entzogen werden. Sie liefern dann das entsprechende Cyanid, in unserem Falle also Methylcyanid $CH_3.CN$. Diese Anhydrisierung kommt aber auch bei weit komplizierteren Körpern vor, so z. B. wird der Diacetbernsteinsäureester durch Phosphorsäure[1] in Karbopyrotritarsäureester übergeführt. (Kondensieren sich Körper in sich ohne Wasseraustritt, so nennen wir das Polymerisation.)

Uns interessiert jedoch in diesem Kapitel fast ausschliefslich der Austritt von Wasser u. s. w. aus zwei Körpern, deren Reste dabei zu einem neuen Körper zusammengeschweifst werden. Dieser Austritt kann schon durch die Einwirkung beider Körper aufeinander ohne Mitwirkung eines die Kondensation bewirkenden Agens stattfinden.

So setzen sich in dieser Art alle Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin um. So liefern nach SENHOFER und BRUNNER[2] die mehrwertigen Phenole beim Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammon die entsprechenden Karbonsäuren.

$$\underset{\text{Resorcin}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + CO\left\langle\begin{matrix}ONH_4\\OH\end{matrix}\right. = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\\COO.NH_4\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Ebenso kann das einfache Zusammenschmelzen zweier Körper schon das beste Mittel zu ihrer Kondensation sein. Dieses konstatierte z. B. KAUFMANN[3] bei der Darstellung des Diphenylendiphenyläthens aus Benzophenonchlorid und Fluoren,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CH_2 + Cl_2C\left\langle\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right. + 2HCl,$$

da beim Zusammenschmelzen beider Materialien bei einer Temperatur von 220—230° nach fünf Minuten bereits die Salzsäureentwickelung aufhört, und die Kondensation vollzogen ist, wobei die Ausbeute 50—60% der Theorie erreicht.

Doch sind solche direkte Kondensationen immer nur Ausnahmefälle. Im allgemeinen wird man das Kondensationsbestreben der Körper durch passende Mittel unterstützen müssen.

Dieses giebt uns wieder Gelegenheit, wie an so vielen Stellen des Buches, darauf hinzuweisen, dafs eine zu Kondensationen neigende Gruppe stark durch im gleichen Molekül vorhandene Atome und Atomkomplexe beeinflufst wird. Und wieder zeigt sich, dafs der Ersatz von Wasserstoffatomen in ringförmigen

[1] *B.* 17. 2863. — [2] *B.* 13. 930. — [3] *B.* 29. 75.

Atomkomplexen durch Halogen- oder Nitro- und Amidogruppen die Kondensationsfähigkeit der Ausgangsmaterialien ganz besonders erhöht.

Kondensiert man z. B. Benzhydrol $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C<\frac{H}{OH}$ mit Benzol C_6H_6, so findet man, dafs das Bestreben beider unter Wasseraustritt zu $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C<\frac{H}{C_6H_5}$ zu Triphenylmethan zusammenzutreten, so gering ist, dafs die Reaktion durch Zugabe von Phosphorsäureanhydrid (siehe die Methode des Arbeitens bei dieser) erzwungen werden mufs.

Das Wesen dieser Synthese besteht doch darin, dafs das Hydroxyl des sekundären Alkohols, und ein solcher ist doch das Benzhydrol, mit einem Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffs als Wasser austritt und durch den resultierenden Rest ersetzt wird. Wir haben es hier daher mit einem typischen Kondensationsvorgang im Sinne unserer Erklärung des Wortes zu thun. Da er typisch ist, kann er auch nicht wesentlich von der Natur der sonstigen drei in das Methan eintretenden Kohlenwasserstoffreste abhängen. So läfst sich die Reaktion denn auch wirklich für die Darstellung zahlreicher Substitutionsderivate des Triphenylmethans und analog konstituierter Kohlenwasserstoffe verwerten, indem man von substituierten Ausgangsmaterialien ausgeht.

Man kann infolgedessen das Benzhydrol durch seine Paraamidoderivate ersetzen, und solche mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Aminen vereinigen.

Diese Kondensationen unterscheiden sich aber sehr vorteilhaft von der des Benzhydrols selbst durch ihren ausnehmend leichten und glatten Verlauf, der also nur durch den Ersatz von Wasserstoffatomen im Ausgangsmaterial bedingt sein kann. Sie erfordern weder hohe Temperaturen noch die Gegenwart von Phosphorsäure oder Chlorzink, mit Hilfe dessen ebenfalls ungezählte Triphenylmethanderivate darstellbar sind (siehe beim Chlorzink). Die Salze des amidierten Benzhydrols, insbesondere die Chlorhydrate und Sulfate wirken auf eine Reihe von aromatischen Aminen bereits in der Kälte, wenn auch schneller und vollständiger bei Wasserbadtemperatur ein. Die Kondensation dieser substituierten Derivate nimmt man daher in wässeriger, alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung vor, je nach den Löslichkeitsverhältnissen der angewendeten Verbindungen.

Die Kondensation zwischen 2 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol,[1] die in 1,2 kg Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 10 Liter Wasser gelöst sind, und 1 kg salzsaurem Anilin in 10 Liter Wasser gelöst, ist nach 4—5stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt.

$$\begin{matrix}\frac{CH_3}{CH_3}>N-C_6H_4 \\ \frac{CH_3}{CH_3}>N-C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}H \\ OH\end{matrix} + C_6H_5.NH_2 = \begin{matrix}\frac{CH_3}{CH_3}>N-C_6H_4 \\ \frac{CH_3}{CH_3}>N-C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}H \\ C_6H_4.NH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Hierauf macht man alkalisch, und treibt hernach mit Wasserdampf das unangegriffen gebliebene Anilin ab. Zur Abscheidung der entstandenen Leukobase setzt man einen Überschufs an Alkali hinzu, und fällt den Destillationsrückstand vollends mit Wasser, worauf die abgeschiedene Base das Tetramethyltriamidotriphenylmethan durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt werden kann.

---

[1] *D. R.-P.* 27032.

Die Kondensation mit einer sekundären Base vollzieht man so, dafs man z. B. 5 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol in 3,5 kg Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 10 Liter Wasser löst, mit einer Lösung von 2 kg Monomethylanilin in 2,5 kg Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 10 Liter Wasser mischt und ebenfalls 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Natronlauge übersättigt, unverändertes Monomethylanilin abgeblasen, und die ausgeschiedene Leukobase das Pentamethyltriamidotriphenylmethan abfiltriert. Ganz ähnlich verläuft die Kondensation mit Dimethylanilin, Benzylanilin, Dibenzylanilin u. s. f.

Weiter möchten wir von vornherein noch folgendes bemerken. Bei zahlreichen Kondensationen, die sich in wässerigen, alkoholischen u. s. w. Lösungen vollziehen, tritt Salzsäure aus den beiden Komponenten, deren Reste mit einander zusammentreten sollen, aus. In den vorangehenden Kapiteln haben wir nun schon öfters das Calciumkarbonat als Mittel angewendet gesehen, um durch einen Reaktionsprozefs sich bildende Salzsäure möglichst in statu nascendi zu binden. Bei Kondensationen dient noch meist ein Zusatz von Natriumacetat dazu, der an die Stelle der Salzsäure die weniger die Reaktion schädigende Essigsäure bringt, wie wir im folgenden finden werden. Nur selten kann Soda zu diesem Zwecke verwendet werden. Dafs aber auch hier kohlensaurer Kalk sich als brauchbar erweist, ergiebt sich daraus, dafs man z. B. 223 Teile p-Nitrochlorbenzol-o-karbonsäure[1] mit 160 Teilen p-Amidosalicylsäure und 120 Teile kohlensaurem Kalk nebst der nötigen Wassermenge

$$\text{HOOC}\!-\!C_6H_3\!\begin{smallmatrix}Cl\\NO_2\end{smallmatrix} + C_6H_3\!\begin{smallmatrix}NH_2\\OH\\COOH\end{smallmatrix} = \text{HOOC}\!-\!C_6H_3(NO_2)\!-\!NH\!-\!C_6H_3\!\begin{smallmatrix}OH\\COOH\end{smallmatrix} + HCl$$

6 Stunden im Autoklav auf 120° erhitzen soll, worauf aus der genügend konzentrierten Lösung beim Erkalten der gröfste Teil des Kondensationsprodukts als Natriumsalz der Nitrooxydiphenylamidodikarbonsäure auskrystallisiert. Seine Anwendung scheint jedoch der allerneuesten Zeit anzugehören, denn in einem 2 Monate früher angemeldeten Patent,[2] in welchem es sich um die Kondensation der Chlornitrobenzoesäure mit p-Amidophenol, also um eine in chemischer Beziehung völlig analoge Reaktion handelt, wird empfohlen, 1 Mol. der Chlornitrobenzoesäure, 1 Mol. p-Amidophenol und $^1/_2$ Mol. Soda oder 1 Mol. essigsaures Natrium in wässeriger Lösung 6—8 Stunden auf 120° zu erhitzen. Auch hier scheidet sich beim Erkalten das entstandene nitrooxydiphenylaminkarbonsaure Natrium in Krystallen ab. Das Calciumkarbonat wird also in diesem Patent noch nicht erwähnt. Vielleicht ist in derartigen Fällen öfters die Verwendung von Boraxlösung dem Calciumkarbonat noch vorzuziehen, weil, wenn diese brauchbar ist, wie beim Natriumacetat, das Rühren des Reaktionsgemisches, ohne welches wohl der kohlensaure Kalk nicht sehr zur Geltung kommen wird, fortfällt. Da Borsäure nicht einmal auf Lackmus wirkt, vollzieht sich hier die Einwirkung der Körper statt

[1] *D. R.-P.* 118702 (1899). — [2] *D. R.-P.* 112399.

in Gegenwart von Essigsäure in einer Lösung, die kaum als sauer im gewöhnlichen Sinne zu bezeichnen ist. Auch will mir scheinen, dafs öfters kieselsaures Natrium recht brauchbar sein mufs. Auf ähnliches wiesen wir im Eingang des Kapitels „Diazotieren" hin.

Die meisten Kondensationen vollziehen sich in offenen Gefäfsen, und nur selten wird die Anwendung von Einschlufsröhren nötig.

So teilt BEHREND[1] mit, dafs Phenylharnstoff und Acetessigester sich beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösungen unter Zusatz von Salzsäure als Kondensationsmittel nicht verbinden. Auch beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Acetessigesters erfolgt keine Vereinigung, leicht und verhältnismäfsig glatt wird aber ein Kondensationsprodukt erhalten, wenn man etwa 10 g Phenylharnstoff mit 20 g Acetessigester und 10 ccm Äther etwa 6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Ausbeute beträgt dann 90% der theoretischen

$$C_7H_8N_2O + C_6H_{10}O_3 = C_{13}H_{16}N_2O_3 + H_2O.$$

Hier bewirkt also der Zusatz von Äther bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur bereits einen bedeutenden Druck (siehe Seite 74).

Nach DENINGER[2] ist diese Druckvermehrung auch passend durch Kohlensäure zu erzielen. So giebt er an, dafs, wenn man im Autoklaven bei 180° Anilin, Äthylalkohol und Chlorcalcium ohne Kohlensäure aufeinander wirken läfst, keine Reaktion erfolgt, während, wenn man etwas Kohlensäure hineingeschüttet hat, fast alles Anilin in Äthyl- und Diäthylanilin etwa im Verhältnis von 2 : 1 umgewandelt wird.

Die Kondensation ermöglicht mehr als irgend ein anderes Verfahren die Darstellung neuer Körper und Körperklassen, und mit ihrer Hilfe gelangt man leicht von Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu ringförmig gebundenen Atomkomplexen.

Als Beispiele für letzteres mögen die formelgerechten Wiedergaben der HANTZschen[3] Synthese pyridinartiger Verbindungen, speziell des Hydrokollidindikarbonsäureesters aus zwei Körpern mit geraden Kohlenstoffketten, nämlich 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Aldehydammoniak unter Austritt von 3 Mol. Wasser

$$COOC_2H_5{-}CHH{-}CO{-}CH_3 \;;\; CH_3{-}CHOH{-}NH_2 \;+\; CH_2{-}COOC_2H_5 \,|\, CO{-}CH_3$$

Acetessigester, Aldehydammoniak; Acetessigester

$$= \; OH_2,\ HOH,\ H_2O \;+\; \text{Ring: } C(CH_3),\ COOC_2H_5{-}HC,\ C{-}COOC_2H_5,\ CH_3{-}HC,\ C{-}CH_3,\ N$$

(3 Mol.) Wasser; Hydrokollidindikarbonsäureester

[1] *Ann.* 233. 2. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 50. 89. — [3] *Ann.* 215. 74

und die Beyer- und Claisensche[1] des Diphenylpyrazolkarbonsäureesters aus Benzoylbrenztraubensäureester und Phenylhydrazin, dienen.

$$\begin{array}{ccc} & CH_2-CO-C_6H_5 & \\ & | & \\ C_2H_5COO- & CO + NH_2 & \\ & \diagup & \\ & HN & \\ & | & \\ & C_6H_5 & \end{array} = \begin{array}{cccc} & HC & — & C-C_6H_5 \\ & \| & & \| \\ C_2H_5COO- & C & & N \\ & & \diagdown\,\diagup & \\ & & N & \\ & & | & \\ & & C_6H_5 & \end{array} + 2H_2O.$$

Kondensationsmittel.

Für Kondensationszwecke sind bisher etwa folgende Mittel in Betracht gekommen:[2]

Acetylchlorid, Aluminium und Aluminiumamalgam, Aluminiumchlorid, Ameisensäure, Ammoniak, Ammoniumvanadinat, Antimonchlorid.
Bariumhydroxyd, Benzotrichlorid, Blausäure, Borsäure.
Calciumchlorid, Chlorkohlenoxyd.
Dimethylamin.
Eisen, Eisenchlorid, Eisessig, Essigsäureanhydrid.
Fluorbor.
Kalium, Kaliumacetat, Kaliumbisulfat, Kaliumcyanid, Kaliumhydroxyd, Kaliumkarbonat, Kalkmilch, Kupfer, Kupferchlorür.
Magnesiumchlorid.
Natrium, Natriumamalgam, Natriumacetat, Natriumäthylat, Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat, Natriummethylat, Natronkalk.
Oxalsäure.
Perchlorameisensäureester, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorsäureanhydrid, Phosphortrichlorid, Pyridin.
Salzsäure, Schwefel, Schwefelsäure, Silber.
Thionylchlorid.
Zink, Zinkchlorid, Zinkoxyd, Zinkstaub, Zinntetrachlorid.

---

[1] *B.* 20. 2186.

[2] Die merkwürdige Einwirkung des Sonnenlichts auf mit einander zu kondensierende Körper hat Klinger ausführlich studiert, und Klinger und Standke (*B.* 24. 1340) fanden, dafs durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darstellbar wären. Zum Beispiel vereinigen sich auf dem Wege Chinone mit Aldehyden, wenn man sie in Röhren eingeschmolzen längere Zeit in der Sonne stehen läfst. Phenanthrenchinon und Benzaldehyd liefern so Phenanthrenhydrochinonmonobenzoat.

Weiter sei erwähnt, dafs, wenn man Körper irgend welcher Art durch glühende Röhren leitet, wie zu erwarten, Umsetzungen aller Art eintreten. Vielfach bestehen dieselben in Kondensationserscheinungen, und namentlich Kohlenwasserstoffe pflegen unter Austritt von H_2 sich gern zu kondensieren. So liefern Benzol und Äthylen (*Z. Ch.* 1866. 709) Styrol

$$C_6H_6 + C_2H_4 = C_6H_5-CH{=}CH_2 + H_2.$$

Was in diesem Buche darüber gesagt werden kann, finden wir bereits Seite 69.

Verstärkung der Wirkung der Kondensationsmittel.

Nach Wendt[1] wird die Wirkung von Kondensationsmitteln allgemein dadurch erheblich verstärkt, dafs man

a) die wässerigen Lösungen derselben von Infusorienerde aufsaugen läfst und danach das Ganze durch vorsichtiges Erhitzen vom Wasser befreit (eventuell z. B. beim Chlormagnesium unter Zugabe von Salmiak und unter einer Decke von Kochsalz);

b) die Kondensationsmittel nach den üblichen Methoden sofort im wasserfreien Zustande mit der Neuerung herstellt, vor Beginn der betreffenden Prozesse mindestens 50 % Infusorienerde durch die Masse hindurch zu verteilen oder die trockenen Verbindungen mit Infusorienerde vorsichtig zusammenzuschmelzen bezw. sintern zu lassen.

Hierdurch wird ihm zufolge erreicht, dafs sich die Kondensationsmittel über eine sehr grofse Oberfläche verbreiten und infolge der starken Oberflächenspannungen in den mit den Kondensationsmitteln imprägnierten Kapillaren des Kieselgurs der Kondensationswert erhöht wird, wie dies aus folgenden Beispielen erhellt:

Hinsichtlich der Beschaffenheit der Infusorienerde, über die nichts gesagt ist, wird wohl das gelten, was darüber in einem anderen Patente, das sich auf die glänzenden Erfolge beim Sulfieren aromatischer Substanzen unter dieser Bedingung bezieht (siehe im Kapitel „Sulfieren“), angegeben ist.

Je 2 Teile Acetanilid wurden von Wendt durch Erhitzen auf 250—270° unter gleichen Versuchsbedingungen kondensiert 1. durch 1 Teil Chlorzink, 2. durch 1 Teil Chlorzink mit 2 Teilen feinen Sandes, 3. durch 1 Teil Chlorzink mit 2 Teilen Infusorienerde. Das Gewicht des durch innere Kondensation entstehenden salzsauren Flavanilins gegenüber dem Gewicht des angewendeten Acetanilids betrug bei 1. ca. 3,5 %, bei 2. ca. 2 %, bei 3. ca. 7,5 %. Die Kondensation von je 2 Teilen Chloroform mit je 12 Teilen Benzol ergab durch 2 Teile Aluminiumbromid 32,5 %, durch 2 Teile Aluminiumbromid und 5 Teilen feinen Sand 33 %, durch 2 Teile Aluminiumbromid und 5 Teile Infusorienerde 44 % Ausbeute.

Aus folgenden Mitteilungen, die nicht im Patente angegeben, sondern der wissenschaftlichen Litteratur[2] entnommen sind, ersehen wir, wie Wendt verfuhr, um bereits im Laboratorium einen Anhaltspunkt für die mutmafsliche Steigerung des Kondensationswertes der Kondensationsmittel durch Zugabe von Kieselgur zu haben. Als Beispiele dienten auch hier die Kondensation von Acetanilid zu Flavanilin, ein recht komplizierter Vorgang, und die Kondensation von Benzol und Chloroform mittels Aluminiumbromid. Man wird manchesmal in die Lage kommen, ähnliches feststellen zu wollen, weshalb wir auch dieses hier anführen.

Die innere Kondensation von je 5 g Acetanilid wurde in Röhren von gleicher Weite und gleicher Höhe unter gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt und zwar a) durch Zusatz von 1,5 g Chlorzink allein, b) durch Zusatz von 2,5 g Chlorzink und 5 g trockenem feinem Sand, c) durch Zusatz von 2,5 g Chlorzink und 5 g frisch geglühtem Kieselgur.

Die pulverisierte Schmelze wurde zur Gewinnung der entstandenen basischen Farbbasen mit 250 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure 15 Minuten im Kochen erhalten, und dann aufs Filter gebracht. Die Masse nebst dem Filter wurde zum zweiten Male mit 250 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure durch Aufkochen ausgelaugt und von neuem filtriert. Danach ging das ganze Filtrat nochmals durch das benutzte Filter, worauf die Lösung mit ca. 10prozentiger Natronlauge ungefähr neutralisiert und sodann durch einen Tropfen Salzsäure wiederum deutlich sauer gemacht wurde. Zur Lösung wurden nunmehr 20 g Natriumbikarbonat gefügt, und die Flüssigkeit unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure zum Sieden gebracht. Sodann ward filtriert, das zerstückelte Filter mit 250 ccm Wasser und 5 g Natriumbikarbonat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure nochmals durch Aufkochen ausgelaugt, und wiederum filtriert und ausgewaschen.

Das Filtrat ward mit Salzsäure ungefähr neutralisiert, und darauf nach Zugabe von weiteren 10 ccm Salzsäure 10 Minuten lang gekocht, danach von neuem mit ca. 10prozentiger Natronlauge ungefähr neutralisiert, 150 ccm Natronlauge aufserdem

[1] *D. R.-P.* 75455. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 51. 344.

hinzugegeben, und über Nacht gut bedeckt stehen gelassen. Am anderen Tage wurde der Niederschlag der Farbbasen auf ein Filter gebracht und mit ungefähr 10 prozentiger Natronlauge gut ausgewaschen. Endlich wurde der feuchte Niederschlag durch warme verdünnte Salzsäure gelöst, das Filter bis zur Farblosigkeit ausgesüfst, das Filtrat in einem Tiegel vereinigt, zur Trockne gebracht und gewogen. Die Differenz stellt das Gewicht der salzsauren Farbbasen dar.

Es wurden erhalten a) mit Chlorzink allein 0,17 g oder 3,4 %, b) mit Chlorzink und Sand 0,10 g oder 2 %, mit c) 0,38 g oder 7,6 %. Die Methode giebt, wie er sich überzeugte, verhältnismäfsig gut übereinstimmende Resultate, die jedenfalls zum Vergleich von Kondensationsmitteln genügend sind.

Als zweites Beispiel wurden je 12 g Benzol und 2 g Chloroform in gleich weiten Röhren unter gleichen Bedingungen am Rückflufskühler kondensiert und zwar mit den ebenfalls im Patent bereits angegebenen Zusatzmengen von Aluminiumbromid und weiteren Zusätzen.

Das Reaktionsprodukt wurde hier in einer Porzellanschale von ca. 7 cm Durchmesser zunächst, falls nicht schon Kieselgur in der Masse vorhanden war, mit Kieselgur versetzt, und zwar genügen nach Wendts Erfahrungen bereits 2 g. Alsdann wurde die Masse eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, und nach Zugabe von 10 ccm heifsem Wasser und gutem Durchrühren weitere $2^1/_2$ Stunden unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade belassen. Endlich ward das Produkt gewogen, verascht und wieder gewogen. Die Differenz stellt das Gewicht der erhaltenen Kondensationsstoffe dar. Es wurden erhalten a) 4,55 g entsprechend ca. 32,5 % vom Gewichte des angewandten Gemenges von Benzol und Chloroform, b) 4,65 g entsprechend 33,5 %, c) 6,16 g entsprechend 44,0 %. Wenn die Methode auch ungenauer als die für das Flavanilin ist, genügt auch sie zur Vergleichung des Kondensationswertes.

Von den auf Seite 583 genannten Kondensationsmitteln haben auch in Patenten Verwendung gefunden: Aluminiumchlorid. Ammoniak. Borsäure. Dimethylamin (Anilin, Piperidin). Essigsäureanhydrid. Eisessig. Eisen. Kaliumbisulfat. Kaliumhydroxyd. Natrium. Natriumäthylat. Natronlauge. Oxalsäure. Phosphoroxychlorid. Salzsäure. Schwefelsäure. Zinkchlorid.

Es ist selbstverständlich, dafs die zahlreichen genannten Mittel einander nicht zu vertreten vermögen, ja selbst solche, von denen man dieses vielleicht in gewissen Fällen erwarten könnte, geben oft, namentlich hinsichtlich der Ausbeuten, sehr abweichende Resultate. So kondensieren sich, wie Baeyer[1] konstatierte, Aldehyde der Fettreihe mit Kohlenwasserstoffen nicht immer in befriedigender Weise bei Anwendung von Schwefelsäure oder Schwefelsäure und Eisessig. Benzaldehyd reagiert so überhaupt nicht, während Metanitrobenzaldehyd[2] und Paranitrobenzaldehyd[3] es hinwiederum thun. Nach Griepentrog[4] sind die Resultate mit Chlorzink hierbei meist recht zufriedenstellende.

Nach Gattermann[5] gehen die Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Aluminiumchloridreaktion nur schwierig oder gar nicht ein, dagegen lassen sich die Halogenderivate der Phenoläther, falls nur zur Äthergruppe die Parastellung frei ist, hierzu sehr gut verwenden. So trifft man, was gegenwärtig noch durchaus Ausnahme ist, hinsichtlich mancher Körperklassen gelegentlich bereits auf eine Art Theorie der Arbeitsmethoden, deren möglichster Ausbau in den wissenschaftlichen Laboratorien mir das Ziel des nunmehr begonnenen Jahrhunderts zu sein scheint, nachdem der Abbau der krystallisierenden oder unzersetzt destillierenden Naturprodukte geleistet sein wird. Die Eiweifskörper und die Stärke stehen ja in einem ganz anderen

[1] *B.* 6. 223. — [2] *B.* 19. 2463. — [3] *D. R.-P.* 40340. — [4] *B.* 19. 1876.
[5] *B.* 28. 2872.

Kapitel. Denn der ununterbrochene Aufbau von Kohlenstoffverbindungen, blofs um sie dargestellt zu haben, mufs doch allmählich an Interesse verlieren.

Acetylchlorid.

Das Acetylchlorid giebt uns gleich hier im Anfang des Kapitels weitere Gelegenheit, darauf hinzuweisen, wie abhängig Reaktionen vom verwendeten Kondensationsmittel sind. Claisen[1] fand nämlich bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Orthoameisensäureester auf β-Ketonsäureester, dafs diese in zwei Richtungen verlaufen kann. Mit Acetylchlorid als Kondensationsmittel tauscht der Orthoameisensäureester zwei seiner Äthoxylgruppen gegen den Karboxylsauerstoff aus. Fügt man nämlich zur Mischung von Acetessigester und Orthoameisensäureester Acetylchlorid, so tritt spontane Erwärmung und schliefslich ein Aufkochen ein. Die Rektifikation ergiebt als Vorlauf Essigester und Ameisensäureester, während aus dem Rückstand durch fortgesetztes Destillieren ein krystallinisches Produkt erhalten wird, das bei 31° schmilzt und ohne Zersetzung bei 200° siedet. Es ist dieses Äthoxykrotonsäureester $CH_3C(O.C_2H_5)=CH.COO.C_2H_5$. Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel reagiert der Orthoameisenester aber mit dem Methylen des Ketonsäureesters, indem unter Austritt von zwei Alkoholmolekülen ein Oxymethylenderivat entsteht.

Aluminium und Aluminiumamalgam.

Beim Zink werden wir finden, dass es öfters für Kondensationszwecke verwendet worden ist. Frankland und Turner haben einmal an seiner Stelle Aluminium in Blattform nebst etwas Zinkfeile benutzt. In der Absicht Allylphenol darzustellen, liefsen sie ein Gemisch von 500 g Phenol und 500 g Allyljodid in einen mit Rückflufskühler versehenen Kolben fliefsen, in dem sich das Aluminium befand. Das nach heftiger Reaktion erhaltene Öl erwies sich aber nach seiner Reinigung nicht als Allylphenol, sondern als Propylphenol, indem die bei der Reaktion disponibel werdende Jodwasserstoffsäure zufolge den Gleichungen

$$C_6H_5.OH + C_3H_5J = HJ + C_6H_4<^{OH}_{C_3H_5}$$

und

$$C_6H_4<^{OH}_{C_3H_5} + 2HJ = J_2 + C_6H_4<^{OH}_{C_3H_7}$$

die Allylgruppe sogleich in die Propylgruppe übergeführt hatte.

Nach Hirst und Cohen[2] ist auch Aluminiumamalgam für Kondensationen geeignet. Man soll von ihm nur sehr geringe Mengen nötig haben. So setzten sie, um Diphenylmethan zu erhalten, zu 65 ccm Benzol 0,5 g des Amalgams in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben, durch den sie 30 g Benzylchlorid innerhalb einer Stunde einfliefsen liefsen.

$$C_6H_6 + C_6H_5 - CH_2Cl = {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}>C<^{H}_{H} + HCl.$$

---

[1] *B.* 26. 2729. — [2] *J. Ch.* 1895. 1. 826.

Die sich von selbst erwärmende Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade noch kurze Zeit weiter erwärmt, worauf man durch fraktionierte Destillation zum Diphenylmethan kommt.

Aluminiumchlorid.

Die Verwendung des Aluminiumchlorids für synthetische Zwecke verdanken wir FRIEDEL und CRAFTS.[1] Das Verfahren erinnert, wie BAEYER[2] einmal sagt, in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelrute. Sie und die Chlorzinkmethode sind wohl von allen in der neueren Zeit aufgefundenen synthetischen Methoden diejenigen, mit Hilfe deren man zu den verschiedenartigsten Klassen von Körpern gelangt ist.

Zu dem Verfahren wäre allgemein zu bemerken, dafs die Aluminiumchloridmethode bei allen Körpern, welche gegen dasselbe empfindliche Hydroxylgruppen enthalten, nicht anwendbar ist. Man wird deshalb, wenn man sie für derartige Körper verwenden will, das Wasserstoffatom dieser Gruppe durch ein Alkyl ersetzen müssen. Statt freier Säuren und Phenole wird man also ihre Ester oder Äther benutzen u. s. f. Ähnlich liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Amidogruppen.

Über die Theorie der Methode ist viel gearbeitet worden, siehe z. B. GUSTAVSON[3] und RADZIEWANOWSKI.[4]

(Wenig bekannt geworden zu sein scheint bisher, dafs für den Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Benzol und Halogenalkylen Eisenchlorid manchesmal dem Aluminiumchlorid überlegen zu sein scheint, worüber wir Ausführliches beim Eisenchlorid finden werden, dessen Verwendbarkeit zwar nicht an die des Aluminiumchlorids heranreicht, aber doch auch eine recht vielseitige ist.

Versuche mit Chromchlorid $CrCl_3$ scheinen noch nicht angestellt zu sein. Seine Unlöslichkeit in Wasser liefse das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft (im Gegensatze zum Aluminiumchlorid und Eisenchlorid) fortfallen, und in ihm vielleicht ein in seiner Wirkung weniger Zufälligkeiten ausgesetztes Reagens erwarten, falls es überhaupt brauchbar ist.)

Weiter ist hier gleich darauf hinzuweisen, dafs, wenn das Aluminiumchlorid auch fast stets synthetisierend wirkt, dennoch auch Fälle des Gegenteils vorkommen. Neben der mit seiner Hilfe ausführbaren Synthese

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5.CH_3 + HCl,$$

die also vom Benzol zum Toluol führt, sind auch Reaktionen entgegengesetzter Art beobachtet, also z. B. der Abbau des Toluols zum Benzol nach der Gleichung

$$C_6H_5.CH_3 + HCl = C_6H_6 + CH_3Cl.$$

So erhitzte JACOBSEN[5] Hexamethylbenzol $C_6.(CH_3)_6$ mit $^1/_{10}$ seines Gewichts an Metallchlorid in einem Strom trockenen Salzsäuregases bis nahe über seinen Schmelzpunkt und erhielt durch Abbau Pentamethylbenzol C_6H.

---

[1] *B. Par.* 29. 2. — [2] *B.* 12. 642. — [3] *B.* 23. *R.* 767. — [4] *B.* 27. 3235.
[5] *B.* 18. 339.

$(CH_3)_5$, Durol $C_6H_2(CH_3)_4$, ja selbst Benzol, und ANSCHÜTZ und IMMENDORFF[1] haben konstatiert, dafs zuweilen bei dieser Reaktion eine direkte Übertragung von Alkylresten aus dem einen Molekül eines aromatischen Kohlenwasserstoffs auf ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffs stattfindet. So liefert z. B. Toluol $C_6H_5.CH_3$ einerseits Benzol, C_6H_6, andererseits m- und p-Xylol $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$. Wie dieses scheinbar störende Verhalten nach RADZIEWANSKI in manchen Fällen zu einer bedeutenden Verbesserung der Ausbeute dienen kann, finden wir zwei Seiten weiterhin.

LOTHAR MEYER[2] hat auf diesem Wege auch aliphatische Jodide zu gesättigten Kohlenwasserstoffen (Paraffinen) abgebaut.

HARTMANN und GATTERMANN haben dann gefunden, dafs Aluminiumchlorid geradezu das beste Verseifungs-, also Spaltungsmittel für Phenolester ist, worüber wir das Nähere im Abschnitt „Verseifen" hören.

Darstellung und Beschaffenheit des Aluminiumchlorids.

Man hat lange angenommen, dafs möglichst reines Aluminiumchlorid die besten Ausbeuten geben wird, doch ist das nach neueren Angaben von BILTZ[3] nicht der Fall. Denn er findet, dass man bei Verwendung ganz reinen Chlorids in einzelnen Fällen viel geringere Ausbeuten erhält als mit weniger reinen Präparaten. Als letztere benutzte er entweder die Handelsware oder ein durch ein- bis zweistündiges Liegen an der Luft durch Wasseranziehung geschwächtes Präparat, dessen nunmehriger Oxydgehalt wohl die günstigere Wirkung veranlafst.

Da somit der Erfolg des Verfahrens von der Beschaffenheit des angewandten Chlorids abzuhängen scheint, worauf z. B. auch VICTOR MEYER[4] hinweist, bleibt nach des Verfassers Meinung nur übrig, wenn man hohe Ausbeuten erzielen will, den betreffenden Versuch mit verschiedenen Sorten des Chlorids anzustellen.

Wäre nicht daraufhin vielleicht in Erwägung zu ziehen, ob das Aluminiumchlorid für diese Synthesen nicht manchesmal durch eine seiner beständigeren Doppelverbindungen, wie Kalium- oder Natriumaluminiumchlorid — oder durch seine Verbindung mit schwefliger Säure u. s. w. für besondere Fälle — ersetzbar ist, bei denen die leichter in bestimmter Form zu beschaffende Zusammensetzung die Reaktionen unabhängig vom unkontrollierbaren Einflusse des Kondensationsmittels macht?

Für die Darstellung des Chlorids, dessen Schmelzpunkt[5] bei 194° liegt, im Laboratorium sind viele Vorschriften gegeben. Wir wollen zwei von ihnen folgen lassen.

Nach STOCKHAUSEN und GATTERMANN[6] stellt man es folgender Art dar: Ein möglichst weites, schwer schmelzbares Verbrennungsrohr, welches auf der einen Seite zu einem engeren Rohre ausgezogen ist, wird mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem weithalsigen Pulverglase verbunden, während die zweite Durchbohrung ein nicht zu enges Ableitungsrohr, das zum Abzuge führt, trägt. Durch die Röhre, die im Verbrennungsofen liegend, mit

[1] *B.* 18. 657. — [2] *B.* 27. 2766. — [3] *B.* 26. 1960. — [4] *B.* 29. 847.
[5] *B.* 24. 2577. — [6] *B.* 25. 3521.

Aluminiumspänen beschickt ist, wird ein Strom von trockenem, salzsaurem Gas geleitet. Nachdem in Rücksicht auf die Bildung von Knallgas alle Luft ausgetrieben ist, erhitzt man mit der Vorsicht, dafs das Aluminium nicht zu Kugeln zusammenschmilzt, worauf das Chlorid übersublimiert. Den Kork des Pulverglases schützt man durch eine Asbestpappe vor dem Anbrennen. Ausbeute 4 Teile Chlorid aus 1 Teil Metall.

Nach Askenasy[1] erhitzt man Aluminiumspäne in einem Rohre, das in Schwefeldampf hängt, wozu also der Apparat *b* von Seite 262 dienen kann, in salzsaurem Gas. So weit der Schwefeldampf steigt, bleibt das Aluminiumchlorid gasförmig, während es sich in der höheren Zone ansammelt.

Verwendungsweise des Aluminiumchlorids.

Die Verwendungsweise des Aluminiumchlorids findet in zweierlei Weise statt, einmal so, dafs es direkt mit den zu kondensierenden Stoffen gemischt wird, und zweitens, dass hierbei Verdünnungsmittel angewendet werden.

a) Direkte Einwirkung.

Als Gefäfs benutzt man für diese Reaktionen nach Anschütz[2] einen geräumigen Rundkolben, der mittels eines Vorstofses mit vertikalem Ansatzrohr mit einem Rückflufskühler verbunden ist. Durch das Ansatzrohr kann das Aluminiumchlorid bequem hineingebracht, sowie während der Reaktion ein Thermometer zur Kontrolle der Reaktionstemperatur in die Flüssigkeit eingeführt werden (siehe Seite 34). Nachdem man, wenn nötig, die Reaktion durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt hat, giefst man nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung das Reaktionsprodukt in Wasser und schüttelt dieses mit Benzol, Äther u. s. w. aus.

Was die Ausbeuten anbetrifft, so liefsen sie bei dem Verfahren häufig zu wünschen übrig und wechseln bei verschiedenen Körperklassen; so sollte man eine bessere Ausbeute bei der Darstellung von Derivaten der Homologen des Benzols als bei diesem selbst erhalten, und das Umgekehrte scheint nach Schöpff[3] der Fall zu sein, wenn man sie auf halogenisierte Benzolderivate anwendet. Das meiste hiervon wird aber durch Gattermanns Darstellung aromatischer Aldehyde, die wir bald kennen lernen, widerlegt.

Vielleicht ist die Einwirkung des Chlorids auf die unverdünnt zur Verwendung gelangenden Ausgangsmaterialien in vielen Fällen zu heftig und führt deshalb zur Harzbildung.

Hierfür spricht, dafs die Ausbeuten bei niedriger Temperatur bessere als bei höherer sein können. So kam Senkowski[4] zum Trimethylphenylmethan, als er in einem mit Eis sorgfältig gekühlten Kolben 200 g Aluminiumchlorid, 200 g Isobutylchlorid und 600 g Benzol zusammengab,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CCl + C_6H_6 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{-}C_6H_5 + HCl,$$

[1] *D. R.-P.* 76909; siehe auch *B.* 30. 1314. — [2] *Ann.* 235. 154.
[3] *B.* 24. 3766. — [4] *B.* 23. 2413.

und darauf achtete, dafs die Temperatur im Verlauf der Synthese nicht über 4^0 stieg. Die Reaktion dauerte zwar 2 Tage, lieferte aber auch $70\,^0/_0$ der theoretischen Ausbeute. Dagegen erhält man bei $25-30^0$ schon überhaupt kein Butylbenzol mehr. Der Inhalt des Kolbens ward bei diesem Verfahren in Eiswasser gegossen, die Kohlenwasserstoffe wurden mit Wasserdampf übergetrieben und hernach fraktioniert.

Hier haben wir nun Ansichten von RADZIEWANWSKI[1] über diese Synthese anzufügen, welche für die Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit aliphatischen Seitenketten nach dieser Methode von gröfstem Werte sind, weil sie die Ausbeuten aufserordentlich erhöhen.

Bei der Synthese mittels Aluminiumchlorids, sagt er, geht immer ein grofser Teil der reagierenden fetten Radikale für die Ausbeute verloren, indem sie sich an den Benzolkern des schon synthetisierten aromatischen Kohlenwasserstoffs anlagern und unerwünschte höhere Homologe bilden. So z. B. erhielt SEMPOTOWSKI[2] aus 7 Teilen Äthylbromid und 10,5 Teilen Benzol nur $33\,^0/_0$ Äthylbenzol, während der Rest der vorhandenen Äthyle, also $67\,^0/_0$, verloren ging.

$$C_6H_6 + C_2H_5Br = C_6H_5{-}C_2H_5 + HBr.$$

Beim Verfolgen dieser Reaktion kam er zur Ansicht, dafs man zweierlei Mafsregeln in Anwendung bringen mufs, um diesem Übelstande abzuhelfen, und zwar 1. Die Anwendung eines gröfseren Überschusses des Lösungsmittels, das ist hier des Benzols (darauf kommen wir später ausführlich zurück, wenn wir die gesamten bisher benutzten Lösungsmittel kennen lernen); 2. Die Destruktion der gebildeten höher siedenden Produkte wiederum mittels Aluminiumchlorids in Benzollösung. In dieser Absicht nahm er zur Darstellung von Äthylbenzol: 150 g Aluminiumchlorid, 1 kg Äthylbromid und 2 kg Benzol, liefs die Reaktion bei der Temperatur von ca. 70^0 C. und schliefslich noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen. Beim Verarbeiten des Reaktionsprodukts erhielt er 510 g Äthylbenzol, also $52\,^0/_0$ der theoretischen Ausbeute. Die gebildeten höher siedenden Produkte, und zwar: 74 g Diäthylbenzole, 51 g Triäthylbenzole und 10 g über 220^0 C. siedende Kohlenwasserstoffe unterwarf er der Destruktion, indem er dieselben in 500 g Benzol löste und unter Zusatz von nochmals 12 g Aluminiumchlorid fünf Stunden lang am Rückflufskühler bis zum Sieden erwärmte.

Beim Verarbeiten des Produkts erhielt er jetzt aus ihm noch: 188 g Äthylbenzol, 10 g Diäthylbenzole, 3 g Triäthylbenzole und 5 g über 220^0 C. siedende Kohlenwasserstoffe.

Diese Zahlen beweisen, dafs aus der ursprünglichen Quantität der höher siedenden Kohlenwasserstoffe unter diesen Umständen 55 g Diäthylbenzole, 48 g Triäthylbenzole und 5 g höher siedende Kohlenwasserstoffe der Destruktion unterlagen, dafs hier also der weitaus gröfsere Teil der Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Seitenketten, unter Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol, ebenfalls in Äthylbenzol überzuführen gelungen ist; die Ausbeute erhöhte sich auf diese Weise auf $71\,^0/_0$.

---

[1] *B.* 27. 3235.
[2] *B.* 22. 2662.

Doebner und Wolff[1] kamen zum Dibenzoylhydrochinon

$$2C_6H_5.CO.Cl + C_6H_4<^{OCH_3}_{OCH_3} = {C_6H_5-CO \atop C_6H_5-CO}>C_6H_2<^{OCH_3}_{OCH_3} + 2HCl,$$

als sie 1 Mol. Hydrochinondimethyläther mit 2 Mol. Benzoylchlorid in einem Kolben auf 190—200° erhitzten und Chloraluminium allmählich hinzusetzten. (Es mufste also ein Äther statt des freien Hydrochinons gewählt werden, weil das Metallchlorid sonst auf dessen Hydroxylgruppen gewirkt hätte.) Nach 48stündiger Dauer der Einwirkung erfolgte auf erneute Zugabe von Chloraluminium keine Salzsäureentwickelung mehr. Das Produkt wurde schliefslich mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus der kalischen Lösung durch Kohlensäure das Oxyketon ${C_6H_5-CO \atop C_6H_5-CO}>C_6H_2<^{OH}_{OH}$ gefällt.

Jacobsen[2] trug in 50 g Phosgen, das auf —10° abgekühlt war, 70 g Pentamethylbenzol und hernach allmählich 5—10 g Aluminiumchlorid ein, worauf das Ganze zwei Wochen lang unter jeweiligem Umschütteln bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur stehen blieb. Die Flüssigkeit wurde dann kurze Zeit in flachen Schalen der feuchten Luft ausgesetzt, darauf mit Wasser und überschüssiger Natronlauge, um das Säurechlorid in das Natriumsalz überzuführen, erwärmt und die Lösung des letzteren von geringen Mengen Pentamethylbenzols getrennt und mit Salzsäure gefällt. Auf diesem Wege wurde die Pentamethylbenzoesäure in sehr befriedigender Ausbeute erhalten

$$C_6(CH_3)_5H + COCl_2 = C_6(CH_3)_5COCl + HCl.$$

Auf diese Reaktion der direkten Überführung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs in die zugehörige Karbonsäure wiesen wir schon Seite 385 hin.

Versuche von Terrisse, ob man nicht aus dem Anhydrid der Naphtalsäure (1,8-Naphtalinkarbonsäure) und den Phenolen phtaleinähnlich konstituierte Körper darstellen könne, hatten keinen Erfolg gehabt, weil, wie Jaubert[3] fand, nicht das richtige Kondensationsmittel zur Verwendung gekommen war. Denn Naphtalsäure wirkt auf Phenol nicht ein, wenn konzentrierte Schwefelsäure, Zinkchlorid oder Zinnchlorid zur Anwendung kommen. Wird aber Aluminiumchlorid benutzt, so erhält man mit grofser Leichtigkeit das Phtalein zufolge der Gleichung

```
                               HO.H4C6     C6H4.OH
                                      \   /
O—C—O—C—O                              C—O—C—O
 /\  /\                                /\  /\
|  ||  |  + 2C6H5.OH =                |  ||  |   + H2O.
 \/  \/                                \/  \/
```

Dazu werden 20 g Naphtalsäureanhydrid, 80 g Phenol und 50 g Aluminiumchlorid in einem Rührcylinder gut zusammengemischt und im Ölbade auf 160° erhitzt. — Bald tritt eine heftige Salzsäure-Entwickelung ein, die Masse schäumt, wird dünnflüssig und nimmt eine gelbgrüne Farbe an. — Nach einigen Stunden wird die Schmelze fester und nimmt nach und nach die rote

---

[1] *B.* 12. 661. — [2] *B.* 22. 1220. — [3] *B.* 26. 992.

Farbe mit grünem Reflex der Phenolnaphtaleinschmelze an. Nach ca. 7 Stunden wird die noch heifse Schmelze in Wasser gegossen und mit viel Wasser gekocht, um das unveränderte überschüssige Phenol zu entfernen, Der in Wasser unlösliche Rückstand wird dann in verdünnter Natronlauge in der Hitze gelöst. Die tiefrote Lösung wird filtriert und nach dem Erkalten das Phenolnaphtalein mit Salzsäure gefällt. Man filtriert, wäscht und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute beträgt 25 g. Das rohe Produkt ist schon ziemlich rein, doch nicht aschenfrei und enthält stets eine gewisse Menge von Aluminiumsalzen. Man extrahiert es mit Äther, dessen Rückstand man mit absolutem Alkohol und Tierkohle kocht. Das Filtrat versetzt man mit viel Wasser, worauf das Phtalein als mikrokrystallinisches Pulver erhalten wird.

Dafs man auch gasförmige Körper in Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Reaktion auf aromatische Kohlenwasserstoffe bringen kann, ist lange bekannt. Leitet man z. B. durch mit dem Chlorid versetztes Benzol[1] schweflige Säure, so wird diese unter Bildung von Benzolsulfinsäure addiert

$$C_6H_6 + SO_2 = C_6H_5-SO_2H,$$

und leitet man Sauerstoff[2] durch, so erhält man Phenol.

Galle[3] meinte allerdings, dafs es zweckmäfsiger ist, an Stelle von gasförmigem Äthylchlorid flüssiges Äthylbromid auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol bei 100° im zugeschmolzenen Rohr wirken zu lassen. Nach neunstündigem Erhitzen hatte sich hauptsächlich Tetraäthylbenzol gebildet, und nach weiteren sechs Stunden war es gröfstenteils in Hexaäthylbenzol übergegangen.

Zu welch glänzenden Resultaten die Einwirkung gasförmiger Körper auf aromatische Kohlenwasserstoffe aber in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter richtigen Bedingungen führen kann, zeigen uns die schon erwähnten, etwa 20 Jahre später von Gattermann theoretisch und praktisch so erfolgreich durchgeführten Methoden zur Gewinnung aromatischer Aldehyde auf diesem Wege.

Gattermann und Koch[4] wiesen im Jahre 1897 darauf hin, dafs eine direkte Synthese aromatischer Aldehyde mit Hilfe der Friedel-Kraftsschen Reaktion bis zu dieser Zeit noch nicht ausgeführt worden war, was seinen Grund in der Nichtexistenzfähigkeit des Ameisensäurechlorids hat, welches bekanntlich bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt:

$$H.CO.Cl = CO + HCl.$$

Sie kamen nun auf den Gedanken, an Stelle des unbeständigen Chlorids dessen Spaltungsstücke, also Kohlenoxyd und Salzsäure, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenoläther u. s. w. einwirken zu lassen, um so zu Aldehyden zu gelangen. Auch sie erhielten, wie ihre Vorgänger, die dieses schon versucht haben, unter diesen Umständen weder aus Benzol noch aus Anisol die geringste Spur Aldehyd. Aus Toluol

---

[1] *J. B.* 1878. 739. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 6. 14. 433. — [3] *B.* 16. 1744.
[4] *B.* 30. 1622.

jedoch bildete sich eine wenn auch nur äufserst geringe Menge eines Aldehyds.

Dieser Fingerzeig, welcher ihnen die Durchführbarkeit der Reaktion erwies, war für sie die Veranlassung, die jetzt nicht mehr aussichtslos erscheinenden Arbeiten so lange fortzusetzen, bis es ihnen schliefslich nach zahlreichen Versuchen gelang, die gesuchten Aldehyde in guter Ausbeute zu erhalten. Nachdem sie mit den verschiedensten Kondensationsmitteln wie Platinmohr, Platinasbest, Tierkohle, Kieselgur u. s. w. vergebliche Versuche ausgeführt hatten, kamen sie auf den Gedanken, ob die Reaktion nicht etwa bei Gegenwart von Kupferchlorür, welches sich ja mit Kohlenoxyd vereinigt, durchführbar sei. Beim Kupferchlorür kommen wir darauf nochmals ausführlich zurück.

Die durch den aromatischen Kohlenwasserstoff gleichzeitig geleiteten Gase Kohlenoxydgas und Salzsäure verhalten sich also in Gegenwart des Aluminiumchlorids und Kupferchlorürs so, als ob man Ameisensäurechlorid H.CO.Cl einwirken liefse

$$CO + HCl = H.CO.Cl$$

und dieses wieder kondensiert sich mit dem Kohlenwasserstoff unter Salzsäureabspaltung im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_6 + Cl.HCO = C_6H_5.CHO + HCl.$$

Die Darstellung hat sehr bald technische Verwertung gefunden, und so geben wir die Arbeitsweise, wie sie in einem Patente empfohlen wird, wieder, welche sich, wie meist, durch Präzision der Angaben auszeichnet.

Man leitet also für diese Aldehyddarstellung in eine Mischung von 10 kg Toluol, 10 kg Aluminiumchlorid und 1 kg Kupferchlorür bei einer Temperatur von 60—70° durch ein Gabelrohr trockenes Kohlenoxyd und gasförmige Salzsäure, wobei die anfänglich graue Lösung eine gelbrote Farbe annimmt. Nach ca. sechsstündigem Einleiten fügt man nochmals 5 kg Aluminiumchlorid und 0,5 kg Kupferchlorür zu, und läfst die Reaktion noch weitere 6 Stunden gehen. Dann giefst man in Eiswasser, destilliert den Aldehyd, sowie unverändertes Toluol mit Wasserdämpfen über, und trennt beide mit Bisulfit. Der erhaltene Methylbenzaldehyd ist die Paraverbindung vom Siedepunkt 204°.

Auf gleiche Weise erhält man z. B.

CH_3 (oben), CH_3, CHO (unten)	CH_3 (oben), CHO, H_3C, CH_3	CH_3 (oben), CH_3, CHO (unten)
Dimethylbenzaldehyd aus m-Xylol	Trimethylbenzaldehyd aus Mesitylen	Dimethylbenzaldehyd aus o-Xylol

Da der Aldehyd aus Mesytilen sich nur äufserst schwer mit Bisulfit vereinigt, mufs seine Reinigung in etwas anderer Weise erfolgen. Man verfährt hier am besten so, dafs man das Gemisch von Kohlenwasserstoff und Aldehyd mit dem gleichen Volumen Anilin ca. eine Stunde zum gelinden

Sieden erhitzt, wobei man nur ein kurzes Steigrohr verwendet, damit das gebildete Wasser entweichen kann. Alsdann destilliert man das unveränderte Mesitylen sowie das überschüssige Anilin mit Wasserdampf über. Das nicht flüchtige Öl, welches die Benzylidenverbindung des Trimethylbenzaldehyds von der Formel

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & \diagup\quad\diagdown CH{=}NC & \diagup\quad\diagdown \\ & | \qquad\quad | & | \qquad\quad | \\ H_3C & \diagdown\quad\diagup & \diagdown\quad\diagup \\ & CH_3 & \end{array}$$

darstellt, wird mit Schwefelsäure versetzt und wieder mit Wasserdampf destilliert, wobei dann reiner Mesitylaldehyd übergeht.[1]

Als GATTERMANN die Synthese auf Phenoläther, welche erfahrungsgemäfs die FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion leichter als Kohlenwasserstoffe eingehen, übertragen wollte, zeigte sich, dafs gerade hier die Reaktion versagt. Das Versagen ist in diesem Falle darauf zurückzuführen, dafs das zur Synthese erforderliche Kupferchlorür sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in den Phenoläthern nicht auflöst.

Von der Überlegung ausgehend, dafs die Blausäure bezw. gewisse Derivate derselben in der tautomeren Form $C{=}NH$ auftreten können, erschien es ihm aber nicht unmöglich, dafs wie Kohlenoxyd so auch die Blausäure sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an aromatische Verbindungen anlagern könne. Diese Reaktion erschien ihm um so aussichtsvoller, weil eine Doppelverbindung von Blausäure und Salzsäure bereits beschrieben ist, welcher, wie aus der hier folgenden Synthese sich ergiebt, die nachstehende Konstitutionsformel zukommen mufs:

$$CNH + HCl = C\begin{array}{l}\diagup H \\ {=}NH. \\ \diagdown Cl\end{array}$$

Dieselbe ist danach als Chlorid der Imidoameisensäure aufzufassen. Bei der Einwirkung auf aromatische Verbindungen, z. B. auf Phenoläther, werden allerdings nicht direkt Aldehyde, sondern die Imide derselben entstehen, z. B.:

$$C_6H_5 . OCH_3 + C\begin{array}{l}\diagup H \\ {=}NH \\ \diagdown Cl\end{array} = HCl + C_6H_4 < \begin{array}{l} OCH_3 \\ CH{=}NH \end{array},$$

aus denen jedoch leicht durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien die Aldehyde zu erhalten sein müssen. Die Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Voraussetzung, indem er aus Anisol, Phenetol, Kresoläthern u. s. w. fast quantitative Ausbeuten an Aldehyden erhielt.

Die Ausführung des Verfahrens, also die praktische Durchführung dieser theoretischen Spekulationen, gestaltet sich folgender Art:

In eine Mischung von 30 kg Toluol und 40 kg Aluminiumchlorid leitet man bei einer Temperatur von 35—40° gasförmige trockene Blausäure und

---

[1] *D. R.-P.* 98706.

gleichzeitig gasförmige Salzsäure. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, mit Salzsäure stark angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert, wobei unverändertes Toluol, sowie bei der Reaktion gebildeter Aldehyd übergehen, welche durch Natriumbisulfit getrennt werden. Der erhaltene Aldehyd erweist sich als der erwartete Paratoluylaldehyd.

Die Darstellung des Anisaldehyds aus dem Anisol wird folgender Art durchgeführt: In eine Mischung von 10 kg Anisol und 10 kg Aluminiumchlorid, welche man auf 30—40° erwärmt, leitet man mehrere Stunden trockene gasförmige Blausäure sowie Salzsäure ein. Das braunrot gefärbte Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und dann der gebildete Aldehyd sowie unverändertes Anisol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Zur Trennung dieser Körper wird das abgeschiedene Öl mit Natriumbisulfit behandelt, wobei sich der Aldehyd auflöst, während das Anisol ungelöst bleibt. „Es ist das also der dem gewöhnlichen entgegengesetzte Weg der Trennung, weil man meist die Aldehyde durch Bisulfit in feste Form überzuführen pflegt.“ Man versetzt dann die Bisulfitlösung mit Soda und destilliert den jetzt reinen Aldehyd wieder mit Wasserdämpfen über. Den Verlauf des Prozesses geben folgende Gleichungen wieder:

$$C_6H_5 . OCH_3 + Cl . CH{=}NH = HCl + C_6H_4{<}\begin{matrix} OCH_3 & (1) \\ CH{=}NH & (4) \end{matrix}$$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix} OCH_3 \\ CH{=}NH \end{matrix} + H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix} OCH_3 & (1) \\ CHO & (4) \end{matrix} + NH_3 .$$

Phenole werden auf diesem Wege in Oxyaldehyde übergeführt, wobei der Aldehydrest in die Parastellung zur Hydroxylgruppe geht, so daſs vom Phenol selbst ausgehend p-Oxybenzaldehyd erhalten wird.

$$C_6H_5 . OH + HCN + HCl = C_6H_4{<}\begin{matrix} OH \\ CH{=}NH \end{matrix} + HCl$$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix} OH \\ CH{=}NH \end{matrix} + H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix} OH & (1) \\ CHO & (4) \end{matrix} + NH_3 .$$

Den Verlauf dieser Reaktion[1] giebt folgendes für diesen typische Beispiel wieder.

20 kg Phenol werden eventuell unter Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels mit 20 kg wasserfreier Blausäure versetzt und in die durch Eis abgekühlte Mischung werden allmählich 30 kg Aluminiumchlorid eingetragen. Darauf leitet man unter Kühlung mehrere Stunden gasförmige Salzsäure ein, und läſst im Verlaufe von ca. 5 Stunden die Temperatur bis schlieſslich auf 40—50° steigen. Nach dem Erkalten gieſst man das Reaktionsprodukt auf Eis, kocht kurze Zeit mit Salzsäure auf, und äthert nach dem Sättigen mit Kochsalz den entstandenen Aldehyd sowie unverändertes Phenol aus. Man schüttelt darauf die ätherische Lösung mit Bisulfit und setzt den p-Oxybenzaldehyd durch Schwefelsäure in Freiheit. Er schmilzt sogleich bei 115—116°. Mit sauren Phenoläthern gelingt die Reaktion in

[1] *D. R.-P.* 101333.

gleicher Weise, und man erhält z. B. aus Resorcinmonomethyläther den dem Vanillin isomeren Aldehyd von der Konstitution

OH

O . CH_3

CHO

,

den fast 20 Jahre früher TIEMANN und PARRISIUS[1] durch Einwirkung von Resorcinmethyläther, Chloroform und Natronlauge aufeinander in schlechter Ausbeute und nach sehr schwieriger Reinigung erhalten haben, so dafs er diese ganze Zeit über schwer zugänglich geblieben war.

Die Gewinnung von Ketonen mit Hilfe von Aluminiumchlorid pflegt in Gegenwart von Verdünnungsmitteln ausgeführt zu werden. Wir lernen sie daher weiterhin bei dieser Art zu arbeiten kennen. Aber Amine wollten sich wegen der Nebenreaktionen, selbst wenn sie im aylierten Zustande zur Anwendung kamen, auch unter dieser gemäfsigten Einwirkung nicht in Ketone überführen lassen und so sind Amidoketone bis zum Jahre 1898 schwer zugänglich geblieben, obgleich bereits früher[2] ein ausführliches Verfahren zu ihrer Darstellung veröffentlicht wurde. Doch versagt dieses, wenn man nach ihm zu arbeiten versucht. Im genannten Jahre fand man, dafs aber auch sie sich unter den richtigen Bedingungen in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff sehr wohl gewinnen lassen. Wir finden das Verfahren daher ebenfalls weiterhin.

Dafs Aluminiumchlorid die Bildung von Triphenylmethanderivaten aus Tetrachlorkohlenstoff und Aminen sehr begünstigt, sehen wir aus folgendem. Aus dem Jahre 1858 stammt bekanntlich bereits die Beobachtung HOFMANNS, dafs Tetrachlorkohlenstoff an und für sich auf Anilin unter Bildung von Fuchsin, welches, wie wir heute wissen, ein Triphenylmethanabkömmling ist, einwirkt. Technische Verwertung konnte diese Beobachtung nicht erlangen, weil die Reaktion sehr wenig glatt verläuft. Etwa 33 Jahre später hat aber HEUMANN[3] gefunden, dafs so wie Anilin auch zahlreiche andere aromatische Amine mit Chlorkohlenstoff direkt bei höherer Temperatur reagieren, dafs dabei jedoch ebenfalls meist wertlose Zersetzungsprodukte entstehen, so lange nicht Aluminiumchlorid zugefügt wird. Dann bilden sich aber ziemlich leicht brauchbare Triphenylmethanfarbstoffe. Es genügt meist die mit Aluminiumchlorid gemengten Agentien einige Stunden im Wasserbade unter Rühren zu erhitzen. So kommt man zum Methyldiphenylaminblau, indem man zu 150 kg Methyldiphenylamin, die sich in einem mit Rückflufskühler versehenen Kessel befinden, 75 kg gepulvertes Aluminiumchlorid setzt, auf 70° erwärmt, und innerhalb 2 Stunden 70 kg Tetrachlorkohlenstoff zufliefsen läfst. Nach weiterem sechsstündigem Rühren bei einer Temperatur von 90—100° ist die Farbstoffbildung beendet. Die kupferglänzende Schmelze wird zur Entfernung des Aluminiumchlorids mehrmals mit Wasser ausgekocht, und dann mit

[1] *B.* 13. 2366. — [2] *D. R.-P.* 56971.
[3] *D. R.-P.* 66511.

Toluol oder Xylol, welche unverbrauchtes Methyldiphenylamin aufnehmen, behandelt.

Auch Phenylcyanat vereinigt sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen, und im Anschlufs an die Gleichung

$$C_6H_6 + CON.C_6H_5 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$$

kommt man zu einem Säureanilid, welches bei der Verseifung dann die betreffende aromatische Karbonsäure liefert.

Die entsprechende Art der Kuppelung, bei der ein Entweichen von Salzsäure der Gleichung gemäfs nicht stattfindet, tritt bei Kondensationen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und seinen Homologen, sowie Diphenil u. s. w. ein. Ebenfalls gelingt so seine Kondensation mit Phenoläthern. Auch halogenisierte Phtalsäuren sind brauchbar, so liefern nach RÉE[1] m-Chlorphtalsäureanhydrid und Benzol auf diesem Wege Benzoyl-m-chlor-o-benzoesäure.

$$C_6H_3.Cl\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_6 = C_6H_3Cl\langle{}^{COOH}_{CO.C_6H_5}.$$

Aber auch halogenisierte Kohlenwasserstoffe sind geeignet, und Phtalsäureanhydrid mit Chlorbenzol geben Chlorbenzoyl-o-benzoesäure.

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_5Cl = C_6H_4\langle{}^{COOH}_{CO.C_6H_4Cl}.$$

Dazu löst man z. B. 100 g Phtalsäureanhydrid in 1 kg Chlorbenzol[2] und trägt in die heifse Lösung Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein, so lange noch Salzsäure entweicht. Nach einigen Stunden ist die Reaktion beendet. Die Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wobei sich die neue Säure als Aluminiumsalz abscheidet. Durch Kochen mit Natriumkarbonatlösung wird das Zwischenprodukt zerlegt, die Lösung von der Thonerde durch Filtration getrennt, und durch Ansäuern mit Schwefelsäure die Chlorbenzoylbenzoesäure gefällt. Von beigemengter Phtalsäure kann sie durch Auskochen mit heifsem Wasser befreit werden, und völlig rein wird sie durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Toluol erhalten.

Selbst anorganische Chloride sind mittels Aluminiumchlorids mit organischen Resten zusammenschweifsbar. So erhielten MICHAELIS und SCHENK,[3] als sie 100 g Phosphorchlorür mit 70 g Dimethylanilin mischten und 20 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen unter Abkühlung zugaben, Dimethylanilinchlorphosphin

$$PCl_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 = PCl_2.C_6H_4N(CH_3)_2 + HCl.$$

An Stelle des reinen Aluminiumchlorids soll es oft vorteilhaft sein, Gemische von ihm mit anderen Metallchloriden anzuwenden. Als solche Zusätze empfehlen HERRAU und CHAUDÉ[4] Eisenchlorid, Chromchlorid, Titanchlorid, Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid.

Wie solche Gemische zu sehr komplizierten Synthesen Verwendung finden können, ersehen wir aus folgendem.

Wenn man nach OTTO in eine sich in einem geräumigen Kolben be-

---

[1] *Ann. Ch. Ph.* 233. 238. — [2] *D. R.-P.* 75288. — [3] *Ann.* 260. 2.
[4] *D. R.-P.* 7991.

findende Auflösung von 60 Teilen reinen Guajakols[1] in 120 Teilen Eisessig allmählich 30—40 Teile eines feingepulverten Gemisches aus gleichen Teilen Zinkchlorid und Aluminiumchlorid einträgt, so tritt unter Salzsäureentwickelung alsbald eine der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\O.CH_3\end{cases} + CH_3—COOH = C_6H_3\begin{cases}OH\\O.CH_3\\CO.CH_3\end{cases} + H_2O$$

entsprechende so heftige Reaktion ein, dafs der Inhalt des Kolbens überschäumt, wenn man nicht durch Einstellen des letzteren in eine Schale mit kaltem Wasser für eine ausgiebige Kühlung Sorge trägt. Man würde aber statt Eisessig gewifs besser Acetylchlorid verwenden, um die Nebenreaktion des sich bildenden Wassers auf das Aluminiumchlorid zu vermeiden. Es bildet sich das Acetovanillon, also ein Keton, indem der Acetylrest an den Benzolring tritt. Wenn das Aufschäumen nachläfst, erwärmt man zuerst auf dem Wasserbade und schliefslich über freiem Feuer, bis die Salzsäureentwickelung aufhört, was in der Regel nach $1^1/_2$—2 Stunden eintritt. Beim Erhitzen über freier Flamme ist darauf zu achten, dafs die Temperatur des Kolbeninhalts nicht über 150° steigt und nicht unter 140° sinkt. Im ersteren Falle tritt zu starke Verharzung ein, im letzteren wird das Guajakol wenig oder gar nicht angegriffen. Die Flüssigkeit färbt sich während des Erhitzens tief dunkel, fast schwarz.

Giefst man nach beendigter Reaktion den Kolbeninhalt in etwa 1 Liter Wasser, so scheidet sich das Reaktionsprodukt als dunkelrotes, fast schwarzes Öl ab. Man destilliert daraus das unveränderte Guajakol im Dampfstrome ab und trennt die Lösung von dem ausgeschiedenen Harze durch Filtration. Man kocht das Harz wiederholt mit Wasser aus und vereinigt die davon herstammenden Filtrate mit dem ersten. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Äther erschöpft. Den Rückstand von den Ätherauszügen nimmt man in mäfsig konzentrierter Kalilauge auf und leitet durch die alkalische Lösung Kohlensäure, bis sie nicht mehr absorbiert wird und doppelt kohlensaures Kalium sich ausscheidet. Man extrahiert sodann von neuem mit Äther, trennt den Äther durch Filtrieren von festen, darin suspendierten, amorphen Massen und verdunstet denselben. Der Rückstand wird im luftverdünnten Raume destilliert und das dabei resultierende Destillat unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Luftdrucke unterworfen. Aus dem bei 280—300° übergehenden Öle scheiden sich bei wochenlangem Stehen Krystalle von Acetovanillon ab. Nimmt die Krystallisation nicht mehr zu, so bringt man den Brei auf poröse Thonplatten, welche die öligen Anteile aufsaugen. Gewöhnlich ist nach ein bis zwei Tagen der feste Körper davon soweit befreit, dafs man zum Umkrystallisieren desselben aus siedendem Wasser schreiten kann. Die Ausbeuten an Acetovanillon sind wenig befriedigende, und ölige Verunreinigungen, die den Krystallen anhaften, erschweren ihre Reindarstellung ungemein.

b) Anwendung von Verdünnungsmitteln.

Als Verdünnungsmittel bei Aluminiumchloridsynthesen kommen Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Nitrobenzol in Betracht, sowie dafs man von dem

---

[1] *B.* 24. 2869.

einen Ausgangsmaterial, welches dann zumeist ein Kohlenwasserstoff, z. B. Benzol, sein wird, einen grofsen Überschufs anwendet. Wir wollen die Wirksamkeit dieser Verdünnungsmittel in der angegebenen Reihenfolge betrachten.

Elbs[1] empfiehlt ganz allgemein Kohlenwasserstoffe und Säurechloride in äquivalenten Mengen zu mischen und so viel Schwefelkohlenstoff (siehe aber weiterhin beim Petroläther) zuzusetzen, bis eine klare Lösung entsteht. Alle für diese Synthese zur Anwendung kommenden Gefäfse müssen gut getrocknet sein. In einen mit Rückflufskühler versehenen Kolben wird eine dem Volum der Mischung entsprechende weitere Menge Schwefelkohlenstoff gegeben und ungefähr ebensoviel Chloraluminium hinzugefügt, als das Gewicht des angewandten Säurechlorids ausmacht. Durch den Kühler giebt man nun das zu verarbeitende Gemisch zu, indem man jeweils nach Zusatz der einzelnen Portionen abwartet, bis die Reaktion ruhiger geworden ist. Wenn alles eingetragen, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwickelung nahezu aufhört, und nach dem Erkalten giefst man durch den Kühler sehr wenig Wasser hinab und schüttelt um. Nach Ablauf der stürmischen Reaktion wiederholt man den Wasserzusatz, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, und destilliert hierauf mit Wasserdampf, wobei im Rückstand die entstandenen hochmolekularen Ketone als schwere Öle bleiben, auf denen die wässerige Chloraluminiumlösung schwimmt. Die Ketone reinigt man durch Destillation, nachdem sie durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure von Thonerde befreit sind. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 50—80 °/₀ der theoretischen.

Die Menge des angewendeten Aluminiumchlorids läfst sich in manchen Fällen ohne Beeinträchtigung der Ausbeute bis auf die Hälfte vom Gewichte des in Arbeit genommenen Säurechlorids ermäfsigen, und die zur Reaktion nötige Zeit wechselt von $^1/_2$—2 Tagen.

Claus und Wollner[2] überschichteten 100 g Aluminiumchlorid in einem mit Kühler versehenen Kolben mit so viel Schwefelkohlenstoff, dafs die ganze Masse von Flüssigkeit überdeckt war. Dann trugen sie bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von 100 g Paraxylol und 75 g Acetylchlorid in kleinen Portionen ein. Nach $1^1/_2$ Stunden mufste, obwohl sich noch Salzsäure entwickelte, die Reaktion unterbrochen werden, weil sonst trotz des Schwefelkohlenstoffs Verharzung eintrat.

$$C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} + CH_3.COCl = C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CO.CH_3 \end{cases} + HCl.$$

Später hat Victor Meyer[3] ausführlich angegeben, wie man auf diesem Wege sowohl einen wie zwei Acetylreste in Benzolkohlenwasserstoffe einführen, also zu einfachen und Doppelketonen kommen kann.

Zur Darstellung von Diacetyldurol

$$(CH_3)_4C_6H_2 + 2CH_3.COCl = (CH_3)_4.C_6\begin{cases} CO.CH_3 \\ CO.CH_3 \end{cases} + 2HCl$$

werden 1 g Durol, 6 g Chloraluminium, 2,5 g Acetylchlorid und 15 ccm Schwefelkohlenstoff eine Stunde am Rückflufskühler gekocht. Darauf wird

[1] *J. pr. Ch.* 2. 33. 181. — [2] *B.* 18. 1856. — [3] *B.* 29. 847.

der Schwefelkohlenstoff möglichst rasch verdampft. Der Rückstand wird mit Eiswasser zersetzt, mit verdünnter Salzsäure digeriert, abgesaugt, auf Thon getrocknet und fraktioniert; bei 323—326° geht das Diacetyldurol über. Ausbeute 1,3 g.

Zur Darstellung von Monoacetyldurol ist die Vorschrift die gleiche, nur beträgt die Menge des Aluminiumchlorids 1 g. Siedepunkt 255—260°.

Auf demselben Wege läfst sich nach ihm[1] auch Mesitylen in ein Diketon überführen.

$$C_6H_3(CH_3)_3 + 2\,CH_3.COCl = C_6H(CH_3)_3(CO.CH_3)_2 + 2\,HCl.$$

Eine gute Vorschrift ist die folgende: 5 g Mesitylen, $12^1/_2$ g Acetylchlorid und 75 g Schwefelkohlenstoff werden langsam und unter Kühlung mit 30 g Chloraluminium versetzt, eine Stunde am Rückflufskühler gekocht; darauf wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Die zähe Masse wird vorsichtig mit Eis zersetzt, das abgeschiedene zähe Öl mit Äther extrahiert, der Ätherrückstand destilliert. Der Körper zeigt Neigung zur Überschmelzung und scheidet sich auch beim Umkrystallisieren gern ölig ab. Durch Kratzen oder durch Einimpfen eines Krystalles wird er zum Erstarren gebracht.

Dieselbe Substanz erhält man, wenn man Monoacetylmesitylen in gleicher Weise (mit dem sechsfachen Gewichte an Aluminiumchlorid u. s. w.) nochmals acetyliert.

Die Anwesenheit eines Brom- oder Jodatoms hindert diese Reaktion nicht. So liefs SCHWEITZER[2] Brombenzol und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid aufeinander wirken. Sie reagierten erst beim Erwärmen, wobei sich eine zähflüssige Masse unter der Schwefelkohlenstofflösung abschied. Nach 2—3stündigem Erwärmen wurde diese Lösung abgegossen, der im Kolben verbleibende dicke Rückstand mit Wasser zersetzt, die Zersetzungsprodukte mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, worauf nach dessen Abdestillieren eine Krystallmasse von Acetylbrombenzol

$$C_6H_5Br + CH_3{-}COCl = C_6H_4{<}{}^{Br}_{CO.CH_3} + HCl$$

zurückblieb.

KUNKEL[3] ist mittels folgenden Verfahrens von Aminen aus zu Ketonen gekommen (siehe S. 596). Man giebt zu einer Mischung von 20 g Acetanilid, 50 g Acetylbromid und 50 g Schwefelkohlenstoff innerhalb 5—10 Minuten 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid.

$$C_6H_5.NH.CO.CH_3 + CH_3.COBr = C_6H_4{<}{}^{CO.CH_3}_{NH.CO.CH_3} + HBr.$$

Die Masse färbt sich unter starker Erwärmung intensiv rot. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man noch eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbade. Man giefst darauf den Schwefelkohlenstoff ab, und versetzt den Rückstand mit Eiswasser. Die braune bröcklige Masse wird abfiltriert, in

---

[1] *B.* 29. 1413. — [2] *B.* 24. 550. — [3] *D. R.-P.* 105199.

wenig Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das Filtrat verdünnt man mit Wasser, worauf sich Krystalle abscheiden. So wurden 15,8 g p-Acetylacetanilid erhalten, die beim Kochen mit 60 g 15 prozentiger Salzsäure 11 g p-Amidoacetophenon $C_6H_4<^{CO.CH_3}_{NH_2}$ lieferten. Geht man statt vom Acetylbromid vom Chloracetylchlorid aus, so erhält man ein gechlortes Amidoketon u. s. f.

Mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel unter Verwendung von gepulvertem Aluminiumchlorid erhielt GATTERMANN[1] nach der Gleichung

$$C_6H_6 + Cl.CO.NH_2 = C_6H_5.CO.NH_2 + HCl$$

fast quantitativ Benzamid aus Benzol und Harnstoffchlorid. GOTTSCHALK[2] bekam, als er 20 g Pentamethylbenzol in 60 g CS_2 löste, 20 g Harnstoffchlorid und allmählich 24 g Aluminiumchlorid zugab, nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade 80 % der theoretischen Ausbeute an Amid der Pentamethylbenzoesäure. (Siehe wegen dieser Säure auch Seite 591 und 385.)

Die vorteilhafte Wirkung des Schwefelkohlenstoffs sollte nach ELBS eine dreifache sein. Fürs erste dient er als Verdünnungsmittel, welches eine langsame ruhige Umsetzung sichert. Dann hält er beim Erwärmen die Temperatur stets in der für die Reaktion günstigsten Höhe von etwa 50°, und schliefslich verhindert er, dafs bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf die Reaktionsmasse ein Teil von ihr verharzt. Gerade dieser letztere Umstand ist, wie sich ELBS überzeugt hat, besonders wesentlich. Später hat er[3] aber gefunden, dafs der Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs doch für manche Aluminiumchloridreaktionen zu niedrig liegt, und benutzte höher siedende Partien von Petroläther als Verdünnungsmittel.

So liegt die günstigste Temperatur für die Bildung von Phenylbenzoyl-o-Benzoesäure aus Diphenyl und Phtalsäureanhydrid

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-C_6H_4-C_6H_5 \\ \\ COOH \end{matrix}\right.$$

in Gegenwart unseres Chlorids zwischen 90—100°, weshalb Petroläther von diesem Siedepunkt verwandt wurde.

Diese Methode giebt im allgemeinen sehr gute Resultate beim Benzol und seinen Homologen. Weniger gut sind sie bei komplizierteren aromatischen Kohlenwasserstoffen, wo sie mitunter ganz im Stiche läfst. Im Kern halogenisierte Körper reagieren schlecht, Nitrokohlenwasserstoffe[4] so gut wie gar nicht.

Gerade dieser zuletzt angegebene scheinbar recht unerfreuliche Mangel der Methode hat aber zu einer bedeutend erweiterten Anwendungsfähigkeit der FRIEDEL-CRAFTSchen Synthese durch BEHN[5] geführt. Von der Beobachtung ausgehend, dafs Nitrobenzol und seine Homologen die Eigenschaft zeigen, die bei dieser Synthese entstehenden Aluminiumdoppelverbindungen zu lösen, wurden von ihm diese Nitrokohlenwasserstoffe als Lösungsmittel für die Synthese von Phenolketonen untersucht. Die von Erfolg gekrönten Versuche ergaben, dafs die Ausbeuten und die Reinheit der Produkte besser als bei

---

[1] *Ann.* 244. 50. — [2] *Dissertation.* Rostock. 1888. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 41. 147.
[4] *B.* 25. 3523. — [5] *D. R.-P.* 95901.

der NENCKI- und SIEBERschen Methode sind, die Chlorzinkeisessig zur Darstellung dieser Körper benutzen.[1] BEHNS Verfahren macht also die Synthese bei Anwesenheit von Halogen- oder Alkylgruppen im Kern des Kohlenwasserstoffs brauchbar.

Er löst z. B. 10 g Thymol in 50 ccm Nitrobenzol. Die kalte Lösung wird mit einem Überschufs der berechneten Menge von Acetylchlorid versetzt und dann werden allmählich 30 g Aluminiumchlorid eingetragen. Wenn die Salzsäuregasentwickelung aufgehört hat, wird die Reaktionsmasse durch Eintragen in kaltes Wasser zersetzt, sodann kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt und nach dem Erkalten mit einem Lösungsmittel wie Äther ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wird das Thymolketon durch verdünnte Alkalilauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Säure gefällt. Die Ausbeute an dem neuen Körper

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ OH \\ C_3H_7 \end{cases} + CH_3.COCl = C_6H_2\begin{cases} CH_3 \\ OH \\ C_3H_7 \\ CO.CH_3 \end{cases} + HCl$$

ist fast quantitativ.

In einigen Fällen genügt für das Gelingen der Kondensation nicht die Reaktionstemperatur, sondern äufsere Wärmezufuhr ist nötig. Man erwärmt alsdann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung.

Wir kommen nun zur Verwendung des an der Reaktion beteiligten Benzols in grofsem Überschusse, der gleichzeitig als Verdünnungsmittel dient.

Als beste Darstellungsweise des Triphenylmethans galt die Verarbeitung von 1000 g Benzol, 200 g Chloroform und 300 g Aluminiumchlorid,

$$3C_6H_6 + CHCl_3 = H{-}C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} + 3HCl,$$

wobei eine Ausbeute von etwa 150 g Triphenylmethan erhalten wird. In seiner Arbeit über das sehr wechselnde Verhalten der Aluminiumchloridsorten, die wir bereits anführten, giebt dann BILTZ an, dafs man die gleiche oder ein wenig bessere Ausbeute unter Anwendung reinen Aluminiumchlorids nach folgender Vorschrift erhält. Zu einem Gemisch der angegebenen Mengen Chloroform und Benzol, welches mit Chlorcalciumstücken durch ein etwa 12stündiges Stehen getrocknet ist, werden 100 g Aluminiumchlorid, das ist also nur $^1/_3$ der bis dahin üblichen Menge, in etwa acht Portionen binnen 30—40 Minuten eingetragen. Durch Umschütteln wird die Lösung des Aluminiumchlorids beschleunigt. Nach dem Eintragen der ersten Portionen wartet man, bis die Masse unter starker Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwickelung in Reaktion getreten ist, wobei es gut ist, durch direktes Sonnenlicht oder schwaches Erwärmen die Umsetzung einzuleiten. Währenddessen ist der Kolben mit einem Rückflufskühler und dieser mit einem Ableitungsrohr und Auffangsvorrichtung für die entweichenden Gase und Dämpfe versehen. Nach Zusatz der angegebenen Menge Aluminiumchlorid läfst man die Mischung eine Stunde sieden, schüttelt nach dem Erkalten mit Wasser durch, wobei sich die dunkle benzolige Schicht hell grünlichbraun färbt, trocknet, destilliert das überschüssige Benzol

[1] *J. pr. Ch.* 2. 23. 147.

ab, trennt in üblicher Weise durch eine Destillation des Rückstandes das gebildete Diphenylmethan vom Triphenylmethan und beide von einem nicht destillierenden Rückstand, und krystallisiert das Triphenylmethan aus Benzol um. Eine Vermehrung der Aluminiumchloridmenge verbessert die Ausbeute nicht, eine Verminderung giebt schlechtere Ausbeuten; das gleiche ist der Fall, wenn das Gemisch länger als eine Stunde im Sieden erhalten wird, weil sich dabei Diphenylenphenylmethan vom Schmelzpunkt 145°, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.C_6H_5$, bildet, dieses aber vom Triphenylmethan nur durch ein langwieriges Umkrystallisieren zu trennen ist.

Mit einem ähnlich grofsen Überschufs von Benzol als Verdünnungsmittel arbeiteten Geigy und Königs[1] bei der Darstellung des o-Nitrodiphenylmethans. Zu seiner Darstellung löst man nach ihnen 20 g o-Nitrobenzylchlorid in 400 g Benzol und trägt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich etwa 40 g Aluminiumchlorid ein.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2Cl\end{matrix} + C_6H_6 = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C<\begin{matrix}C_6H_4.NO_2\\C_6H_5\end{matrix} + HCl.$$

Die Lösung färbt sich tiefbraun und scheidet ein schwarzes Harz ab. Man schüttelt den ganzen Kolbeninhalt mit Wasser durch, hebt die Benzolschicht ab und destilliert das Benzol über. Dabei bleibt das o-Nitrodiphenylmethan als ein nicht unzersetzt destillierendes, dunkel gefärbtes, schweres Öl zurück. Da dasselbe mit gewöhnlichem Wasserdampf nur sehr langsam übergeht, so wurde es in der Weise gereinigt, dafs man es in einem Kolben im Ölbad allmählich auf 160—170° erhitzte und gleichzeitig stark überhitzten Wasserdampf durchstreichen liefs. Zuerst geht mit den Wasserdämpfen noch etwas Benzol über, dann folgt sehr bald das o-Nitrodiphenylmethan, welches schwerer ist als Wasser. Dasselbe wird mit Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers erhält man ungefähr ebensoviel o-Nitrodiphenylmethan, als man o-Nitrobenzylchlorid angewendet hat.

Wie etwa 12 Jahre später Gabriel und Stelzner[2] angegeben haben, kann man die gleiche Ausbeute erreichen, wenn man statt des grofsen Benzolüberschusses ein viel kleineres Volumen Schwefelkohlenstoff anwendet. Der Hauptvorteil ist aber der, dafs das Produkt zugleich reiner ausfällt, wie wir aus ihren Mitteilungen ersehen.

Sie schütteten in eine Lösung von 20 g o-Nitrobenzylchlorid in 80 ccm trockenem Benzol und 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff, die sich in einem Kolben mit Rückflufskühler befand, zunächst 20 g gepulvertes Chloraluminium (sublimiertes käufliches von Kahlbaum) und fügten, als die Reaktion durch gelindes Erwärmen in Gang gesetzt war und nach $^1/_2$ Stunde nachzulassen begann, noch 20 g desselben Aluminiumchlorids hinzu. Als die Entwickelung von Chlorwasserstoff wieder nachliefs, wurde der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt und die Operation nach zwei Stunden — vom Eintragen der ersten Portion Chloraluminium an gerechnet — unterbrochen. Der Kolbeninhalt wurde unter Kühlung mit Leitungswasser ganz allmählich mit Wasser und

---

[1] *B.* 18. 2402. — [2] *B.* 29. 1303.

Salzsäure versetzt und durchgeschüttelt, bis die zähe, schwarze Teermasse vom Boden und von den Wandungen des Kolbens verschwunden war. Die obere (Benzol-) Schicht wurde abgehoben, filtriert, wobei nur Spuren eines schwarzen Harzes zurückblieben, und eingedampft; es hinterblieb rohes o-Nitrodiphenylmethan (18—22 g). Dieses Rohprodukt läfst sich, ohne dafs man es zuvor durch Ablassen mit 160° heifsem Dampf reinigt, mit Chromsäure und Eisessig zu o-Nitrobenzophenon $OC<^{C_6H_4.NO_2}_{C_6H_5}$ (Ausbeute ca. 19 g, nach dem Umkrystallisieren ca. 17 g) oxydieren.

Ersatz des Aluminiumchlorids durch metallisches Aluminium in Gegenwart von Salzsäure oder Quecksilberchlorid.

Der bereits besprochenen Unzuverlässigkeit des Aluminiumchlorids, falls man es nicht frisch durch Sublimation bereitet hat, hat RADZIEWANOWSKI[1] dadurch abzuhelfen gesucht, dafs er an seiner Statt Aluminiumspäne und salzsaures Gas bezw. Quecksilberchlorid angewendet hat. Bei dem Gebrauch eines grofsen Überschusses eines geeigneten Verdünnungsmittels, als welches oft das eine der Ausgangsmaterialien dienen kann, geht die Reaktion ruhig von statten und man erhält mehr oder weniger dieselbe Ausbeute, wie sie unter denselben Umständen gutes Aluminiumchlorid giebt.

Zur Darstellung von Diphenylmethan leitete er in das Gefäfs, in welchem sich 325 g Benzol und 2 g Aluminiumspäne befanden, 20 Minuten lang gasförmige Salzsäure ein und liefs hierauf einige Stunden in Ruhe. Die Aluminiumspäne blieben anfangs unverändert, erst nach 1—2 Stunden erfolgte eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoffblasen, die Aluminiumspäne verloren ihren Metallglanz, nahmen eine braune Farbe an und das Benzol wurde gelb. Hierauf wurden 50 g Benzylchlorid mittels eines Hahntrichters tropfenweise zugesetzt, wobei gleichzeitig das Gefäfs mit kaltem Wasser gekühlt wurde. Die Reaktion trat alsbald unter lebhafter Entwickelung von Chlorwasserstoff ein; die Aluminiumspäne färbten sich allmählich dunkel und gingen in Lösung. Nach Verlauf von 18 Stunden stellte das Reaktionsprodukt eine Masse mit zwei scharf abgegrenzten Schichten dar, welche, vermischt, sich wieder trennten; die untere war bedeutend dunkler. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Mittels fraktionierter Destillation wurden 42 g an Diphenylmethan, also 63% der theoretischen Ausbeute, erhalten.

$$C_6H_6 + C_6H_5{-}CH_2Cl = {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}CH_2 + HCl.$$

Zur Darstellung von Äthylbenzol wurden 400 g Benzol nach Zugabe von 3 g Aluminiumspänen mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Einige Zeit nachdem die Späne unter dem Einflufs der Salzsäure schon die braune Farbe angenommen hatten, wurden tropfenweise 200 g Äthylbromid zugesetzt; bald ist eine lebhafte Entwickelung von Bromwasserstoff eingetreten. Behufs Vergröfserung der Ausbeute wurden entsprechend seinen Anschauungen siehe Seite 590, nachdem die Reaktion sich 48 Stunden in der Kälte vollzogen

[1] *B.* 28. 1135.

hatte, noch weitere 500 g Benzol und 1 g Aluminiumspäne dazu gegeben und das Gemisch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade, anfangs schwach, später bis zum Sieden, erhitzt. Ähnlich wie beim Diphenylmethan gingen auch hier die Aluminiumspäne in Lösung und das flüssige Reaktionsprodukt bestand aus zwei scharf getrennten Schichten. Untersuchungen einer jeden von diesen Schichten zeigten, daſs die untere vorwiegend Kohlenwasserstoffe mit mehreren Seitenketten, die obere vorwiegend Äthylbenzol mit verhältnismäſsig kleinen Mengen von Di- und Triäthylbenzolen enthielt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und mittels Chlorcalcium getrocknet. Durch fraktionierte Destillation wurden daraus 136 g Äthylbenzol, also 70 % Ausbeute erhalten, nebst einer kleinen Menge höher siedender Produkte.

Bei der Darstellung von Isopropylbenzol aus Benzol und Isopropylbromid wurde 66 % Ausbeute erzielt. Die Methode eignet sich aber nicht zur Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol, weil wahrscheinlich anfangs das Aluminium reduzierend auf das Chloroform wirkt, denn man erhält sehr reichlich Diphenylmethan.

Quecksilberchlorid und Aluminium wirken unter Feuererscheinung aufeinander ein. Man erhält Quecksilber und Aluminiumchlorid. Zur Darstellung von Äthylbenzol unter Benutzung dieser Reaktion verfuhr er so, daſs er zu einem Gemisch von 410 g Benzol, 6 g Aluminiumspänen und 90 g Quecksilberchlorid, welches mit Eis gekühlt wurde, allmählich 205 g Äthylbromid mittels eines Hahntrichters tropfenweise hinzufügte. Während der Reaktion, welche sogleich nach dem Zusatz der ersten paar Tropfen Äthylbromid eingetreten war, entwickelte sich lebhaft Halogenwasserstoff. Nach beendeter Gasentwickelung wurde das Reaktionsprodukt noch einige Tage bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf der Inhalt mit kaltem Wasser zersetzt, ausgewaschen und mittels Calciumchlorid getrocknet. Bei der fraktionierten Destillation des Produktes wurde erhalten:

106 g Äthylbenzol, entsprechend 53 % Ausbeute;
14 g Kohlenwasserstoffe, welche von 170—200° siedeten und
20 g über 200° siedende Kohlenwasserstoffe.

Das Quecksilberchlorid unterlag während der Reaktion nur teilweise der Reduktion zu Quecksilberchlorür und Quecksilber, ein Teil blieb unangegriffen.

Ameisensäure.

Die Ameisensäure mag zu inneren Kondensationen verwertbar sein. So teilen Bertram und Wahlbaum[1] mit, daſs die Überführung des Lavendelalkohols $C_{10}H_{18}O$ zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ am besten durch Erwärmen eines Gemisches gleicher Teile Lavendelalkohol und Ameisensäure vom spez. Gewicht 1,22 auf 30° bewirkt wird. Die eintretende Reaktion bringt die Temperatur auf 60° und die Flüssigkeit teilt sich bald in zwei Schichten, deren obere aus Kohlenwasserstoffen besteht. Die Destillation derselben im

[1] *J. pr. Ch.* 2. 45. 601.

Dampfstrom lehrt, dafs trotz der niedrigen Reaktionstemperatur dieser aus einem flüchtigen Teil und einem Gemenge von polymeren Kohlenwasserstoffen, die so nicht übergehen, sich zusammensetzt. Diese innere Kondensation kann auch durch Kaliumbisulfat oder verdünnte Schwefelsäure bewirkt werden, nur sind die Ergebnisse dann noch ungünstiger.

Ammoniak.

Das Ammoniak hat wie alle Lösungen von Alkalien kondensierende Eigenschaften. Es sei gleich bemerkt, dafs Kalilauge und Natronlauge diese in weit stärkerem Grade zeigen. Aber die übermäfsige Stärke ist oft wegen drohender Verharzung u. s. w. gar nicht erwünscht. Ja auch das Ammoniak mag in vielen Fällen noch zu stark sein, und sein Ersatz durch die schwächeren primären und sekundären Basen, wie Methylamin, Dimethylamin u. s. w., worüber wir ausführliches beim Dimethylamin finden, wird oft vorteilhaft sein. Dieser Ersatz ist von Knoevenagel vorgeschlagen, und eröffnet, indem er die kondensierende Wirkung bei durch Alkali überhaupt kondensierbaren empfindlichen Verbindungen geradezu abzutönen gestattet, eine ganz neue Perspektive besonders hinsichtlich der Verbesserung der Ausbeuten.

Japp und Streatfield[1] waren vor 16 Jahren die Entdecker der kondensierenden Eigenschaft des Ammoniaks. Auf diese von ihnen zuerst beobachtete, ihnen damals noch sehr merkwürdige dehydratisierende, also wasserentziehende Wirkung einer wässerigen Ammoniakflüssigkeit weisen sie besonders hin. Wir finden heute schon gar nichts Auffälliges mehr daran.

Der von ihnen beobachtete Fall war, dafs, wenn Phenanthrenchinon, Acetessigester und konzentrierte Ammoniakflüssigkeit kurze Zeit hindurch unter Druck auf 100° erhitzt werden, sich Phenanthroxylenacetessigester bildet.

$$\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \qquad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix} + CH_2\begin{matrix} \diagup CO-CH_3 \\ \\ \diagdown COO.C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4-C{=}C\!<\!\begin{smallmatrix} CO-CH_3 \\ COO.C_2H_5 \end{smallmatrix} \\ | \qquad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix} + H_2O.$$

Nach Knoevenagel[2] ist aufser den eben erwähnten primären und sekundären Basen wie Dimethylamin (siehe daher auch bei diesem), auch Ammoniak selbst ein Kondensationsmittel für Aldehyde mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Gruppen enthalten.

Zur Herstellung des Benzilydenmalonsäureesters soll man daher 1600 g Malonester und 1060 g Benzaldehyd mischen,

$$CH_2<\begin{smallmatrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{smallmatrix} + C_6H_5-CHO = C_6H_5-CH{=}C<\begin{smallmatrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{smallmatrix} + H_2O,$$

und mit ca. 20 g Ammoniak in Alkohol gelöst unter Kühlung oder auch bei Wasserbadtemperatur versetzen. Nach beendigter Kondensation wird das Ammoniak durch Waschen mit Säure und Wasser entfernt und das rückständige Öl im Vakuum destilliert, worauf bei 12 mm Druck das Kondensationsprodukt zwischen 185—190° übergeht.

---

[1] *B.* 16. 276. — [2] *D. R.-P.* 74885.

Zur Gewinnung des Äthylidenacetessigesters werden 1300 g Acetessigester mit 440 g Acetaldehyd gemengt und ca. 10 g Ammoniak unter Kühlung mit Eis und Kochsalz eingeleitet. Nach beendigter Kondensation wird das entstandene Produkt in gleicher Weise rein erhalten.

Zur Gewinnung von zimtsaurem Ammonium[1] werden 1040 g Malonsäure in Alkohol gelöst, mit Ammoniakgas gesättigt und unter Zusatz von 1060 g Benzaldehyd auf dem Wasserbade digeriert.

$$C_6H_5{-}CHO + CH_2{<}{COOH \atop COOH} = C_6H_5{-}CH{=}CH{-}COOH + CO_2 + H_2O\,.$$

Unter Kondensation und Kohlensäureabspaltung entsteht das Ammoniumsalz, aus welchem Mineralsäuren die Zimtsäure abscheiden.

Höchst merkwürdig ist, in welcher Weise das Ammoniak die Addition von Blausäure an Aldehyd- und Ketongruppen unterstützt. Ausgenutzt ist das bisher fast nur in der Zuckergruppe, aber bei der Unsumme von Ketonen und Aldehyden komplizierter Konstitution, die gerade die Kondensationen ergeben, steht dieser Reaktion wohl noch ein sonstiges weites Feld der Anwendung bevor.

Die Anlagerung der Blausäure an Arabinose beansprucht ca. 8 Tage, während eine Zugabe von 4 Tropfen Ammoniak auf je 100 g Arabinose die Zeit hierfür auf 12—24 Stunden herabsetzt, und das gleiche fand Kiliani[2] bei der Darstellung des Galaktosekarbonsäureamids. Zwecks dessen Gewinnung versetzte er 30 g fein gepulverte Galaktose mit 6 ccm Wasser, gab die berechnete Menge einer ca. 50 prozentigen Blausäure nebst einem Tropfen des gewöhnlichen als Reagens benutzten Ammoniaks zu und mischte gut durch. Das Ganze erstarrt allmählich, und nach 12 Stunden saugt man, nach Zugabe des gleichen Volums Wasser, von den Krystallen ab, die sich als Galaktosekarbonsäureamid erweisen, und an denen die Ausbeute 40—50 % vom verwendeten Zucker beträgt.

Für die Bereitung gröfserer Mengen ist dieses Verfahren nach E. Fischer[3] wenig geeignet, weil die Reaktion in Folge der starken Konzentration der Lösung zu heftig wird, und eine grofse Menge von dunkelgefärbten Nebenprodukten liefert. Dieser Übelstand wird vermieden bei Anwendung von verdünnten Lösungen, zur Einleitung ist es aber auch dann vorteilhaft, eine kleine Menge Ammoniak zuzufügen.

Bei Versuchen in gröfserem Mafsstabe hat sich folgendes Verfahren bewährt. 5 kg wasserfreier sogenannter amerikanischer Zucker werden in einem grofsen Glasballon in 25 Liter einer dreiprozentigen wässerigen Blausäure gelöst und 10 ccm gewöhnliche Ammoniaklösung zugesetzt. Die Mischung bleibt bei einer Temperatur von 25° sechs Tage stehen, wobei sie sich allmählich braun färbt und der Geruch nach Blausäure bedeutend schwächer wird. Die Flüssigkeit wird nun rasch zum Sieden erhitzt und mit 6,7 kg krystallisiertem Barythydrat, welche in 20 Liter Wasser heifs gelöst sind, bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht. Diese Operation nimmt mehrere Stunden in Anspruch. Zu der heifsen Flüssigkeit fügt man dann

---

[1] *D. R.-P.* 97735. — [2] *B.* 21. 916 und 22. 370.
[3] *Ann.* 270. 71.

so viel Schwefelsäure, dafs sie stark sauer reagiert, verjagt die unveränderte Blausäure durch weiteres Kochen, fällt den Baryt quantitativ mit Schwefelsäure und verdampft das Filtrat in einer flachen Schale mit schwach gespanntem Wasserdampf bis zum dicken Sirup. Der letztere beginnt in der Kälte nach mehreren Tagen zu krystallisieren und scheidet in einigen Wochen den gröfsten Teil des α-Heptonsäurelactons ab. Um die Krystalle von der dicken dunkelen Mutterlauge zu trennen, wird die Masse mit 80 prozentigem Alkohol angerieben und an der Saugpumpe abfiltriert oder besser auf einer Centrifuge abgeschleudert. 18,5 kg Traubenzucker lieferten von diesem Produkt 6,5 kg. Aus der Mutterlauge wurde durch Abdampfen und längeres Stehenlassen noch 850 g desselben Materials erhalten. In den letzten Mutterlaugen ist dann noch die β-Heptonsäure enthalten. Durch Lösen in warmem Wasser und Zugabe von Alkohol wurde das α-Lakton rein erhalten.

Auch die von Maquenne und Kiliani gegebene Vorschrift zur Bereitung der α-Galaheptonsäure liefert ein ziemlich unreines Produkt, und wurde deshalb von E. Fischer[1] folgender Art abgeändert. 100 g reine Galaktose werden in 150 g Wasser warm gelöst, in einer Flasche mit Glasstopfen auf 0° abgekühlt und mit 28 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. Man fügt der Mischung noch 2—3 Tropfen Ammoniak zu und läfst sie in Eiswasser stehen. Im Laufe von 24 Stunden scheidet sich dann schon ein reichlicher Niederschlag von α-Galaheptonsäureamid krystallinisch ab. Derselbe ist rein weifs, und wird abfiltriert. Ausbeute ungefähr 25 % der angewandten Galaktose. Läfst man 3 Tage im Eiswasser stehen, so beträgt die Ausbeute 50 %, aber das Produkt ist gelbgrau und die Mutterlauge tiefbraun gefärbt. Die letztere dient zur Bereitung der β-Galaheptonsäure.

Bei der Anlagerung von Blausäure an α-Galaheptose entsteht in der Kälte das Cyanhydrin, welches aber schon bei Zimmertemperatur teilweise in das Amid übergeht. Wegen der besseren Ausbeute und gröfseren Reinheit der Produkte empfiehlt es sich, die beiden Reaktionen in getrennten Operationen auszuführen. Zur Bereitung des ersteren löst Fischer[2] deshalb 10 g reine Galaheptose in 10 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab, fügt 2 ccm wasserfreie Blausäure und einen Tropfen Ammoniak hinzu. Läfst man diese Mischung bei 0° stehen, so beginnt schon nach einer halben Stunde die Ausscheidung des Cyanhydrins, und nach mehreren Stunden ist die Flüssigkeit in einen dicken krystallinischen Brei verwandelt. Nach 24 Stunden wird die farblose Masse mit wenig eiskaltem Wasser verrührt und abgesogen. Man erhält davon ungefähr die dem angewandten Zucker gleiche Menge. Erwärmt man 10 g dieses Cyanhydrins in fein gepulvertem Zustande mit der fünffachen Menge Wasser 12 Stunden auf 50—60°, so ist der Übergang ins Amid vollendet.

Ammoniumvanadinat.

Die Kondensation zwischen 130 kg Anilinchlorhydrat, 77 kg Trinitrophenol und 200 kg Anilinöl, die bei 120° ausgeführt wird, soll durch Zugabe von 0,5 kg vanadinsaurem Ammonium[1] wesentlich erleichtert werden.

---

[1] *Ann.* 288. 141. — [2] *Ann.* 288. 148. — [3] *D.R.-P.* 84293.

Antimontrichlorid.

Im Antimontrichlorid hat SMITH[1] ein Mittel zur Verbesserung der Ausbeute an zu kondensierenden Kohlenwasserstoffen gefunden. Leitet man Naphtalin durch eine glühende Röhre, so erhält man Isodinaphtyl $C_{10}H_7—C_{10}H_7$ in sehr geringer Menge; leitet man aber Antimonchlorid zugleich mit durch, so greift dieses in den Kondensationsprozeſs ein, und auſser Salzsäure bilden sich nunmehr reichliche Mengen des gesuchten Körpers.

$$6\,C_{10}H_8 + 3\,SbCl_3 = Sb_2 + 6\,HCl + 3(C_{10}H_7 . C_{10}H_7).$$

(Zinntetrachlorid leistet bei dieser Reaktion noch bessere Dienste, indem es in Dichlorid übergeht, doch scheinen sich in seiner Gegenwart immer zugleich gechlorte Produkte zu bilden. Benzol lieferte mit ihm in kurzer Zeit sehr reichlich Diphenyl.)

Bariumhydroxyd.

Das Barythydrat hat durch TIEMANN und KRÜGER[2] seine technisch so wichtig gewordene Anwendung zur Kondensation von Citral mit Aceton zum künstlichen Veilchenöl, zum Pseudojonon, gefunden.

Da Citral ein Aldehyd ist, sollte es sich, wie die meisten dieser, mit Aceton kondensieren lassen. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CH_3—\overset{|}{CH}}—CH_2—CH{=}CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH—CHO + CH_3—CO—CH_3$$

$$= \underset{\displaystyle CH_3}{CH_3—\overset{|}{CH}}—CH_2—CH{=}CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH—CH{=}CH—CO—CH_3 + H_2O.$$

Die Kondensation erfolgt, wenn man gleiche Gewichtsteile von Citral und Aceton mehrere Tage mit einer alkalischen Flüssigkeit, zweckmäſsig mit einer gesättigten Lösung von Bariumhydrat, schüttelt. Man nimmt die Reaktionsprodukte in Äther auf und unterwirft den beim Abdampfen des Äthers bleibenden Rückstand unter vermindertem Druck der fraktionierten Destillation, indem man die unter 12 mm Druck bei 138—155° übergehende Fraktion gesondert auffängt. Man vertreibt daraus unangegriffenes Citral, unverändert gebliebenes Aceton und flüchtige Kondensationsprodukte des letzteren im mäſsigen Dampfstrome und fraktioniert das zurückbleibende Öl nochmals im Vakuum. Die unter 12 mm Druck bei 143—145° siedende Fraktion besteht aus dem gesuchten ungesättigten Keton, welchem sie den Namen Pseudojonon gaben.

BÖTTINGER[3] hat die Brenztraubensäure $CH_3—CO—COOH$ mit Barythydrat kondensiert. Er versetzte zu dem Zwecke 5 Teile Brenztraubensäure mit 3 Teilen krystallisiertem Hydrat nebst so viel Wasser, daſs das Gemisch

---

[1] *B.* 9. 467. — [2] *B.* 26. 2692. — [3] *Ann.* 172. 241.

bei 140° siedete,[1] und erhielt als Kondensationsprodukte Brenzweinsäure und Uvinsäure (s-Methylisophtalsäure). Wir sehen, es handelt sich bei dieser Ketonsäure um innere Kondensationen, die an die des Acetons zu Mesitylen erinnern.

Benzotrichlorid.

Benzotrichlorid kann nach Wittenberg[2] zur Gewinnung von Resocyanin, $C_{21}H_{18}O_6$, durch Kondensation von Acetessigester und Resorcin dienen, doch liefert konzentrierte Schwefelsäure weit bessere Ausbeuten.

Blausäure.

Lorenz[3] giebt an, dafs sich Piperonal und alkoholisches Ammoniak bei Gegenwart von etwas Blausäure in anderer Weise kondensieren, als ohne dieselbe. Mit Blausäure verläuft die Reaktion nach der Gleichung

$$3(C_8H_6O_3) + 2NH_3 = 3H_2O + C_{24}H_{18}N_2O_6,$$

und der entstandene Körper schmilzt bei 213°. Ohne diese entsteht ein Körper von derselben Summenformel, der aber bereits bei 172° schmilzt und sich auch sonst abweichend verhält (vielleicht stereochemische Verschiedenheit). Ob Blausäure auch in sonstigen Fällen in besonderer Weise kondensierend zu wirken vermag, ist nicht bekannt.

Borsäure.

Während gewisse Oxyanthrachinone, wie z. B. Purpurin, Tetraoxyanthrachinon u. s. w. äufserst leicht mit Ammoniak unter Bildung stickstoffhaltiger Farbstoffe reagieren, reagieren Anilin, seine Homologen und Analogen nur in Gegenwart von Kondensationsmitteln, von denen Borsäure[4] das geeignetste zu sein scheint. Die Reaktion ist aber auch in Gegenwart von Salzsäure und ähnlichen Mitteln durchführbar. Doch sei bemerkt, dafs nitrierte Oxyanthrachinone[5] hinwiederum sich ohne Anwendung von Kondensationsmitteln nicht nur mit Ammoniak, sondern auch mit primären Aminen kondensieren. Meist geht die Reaktion aber mit Borsäure überraschend glatt von statten, und tritt bei einzelnen Kombinationen schon bei Wasserbadtemperatur ein, während man bei anderen etwas höher, auf 130—200°, erhitzen mufs. Im allgemeinen entsteht kein einheitliches Reaktionsprodukt. Aus dem Rohprodukt können aber durch fraktionierte Krystallisation oder in einzelnen Fällen durch Behandeln mit alkalischen Lösungsmitteln wie Ätznatron oder kohlensaurem Natrium verschiedene Körper isoliert werden, welche in verschiedenen Graden substituierte Derivate des betreffenden Oxyanthrachinons darstellen.

---

[1] *Ann.* 208. 126. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 26. 67.
[3] *J. pr. Ch.* 2. 24. 126. — [4] *D. R.-P.* 86150.
[5] *D. R.-P.* 89090.

Man erhitzt z. B. 10 kg Purpurin

[Strukturformel: Purpurin, Anthrachinon mit O, OH / OH / O, OH]

10 kg krystallisierte und bei 100° getrocknete Borsäure und 100 kg Anilin auf 130°, bis die Schmelze eine blauviolette Farbe angenommen hat, welche sich bei längerem Erhitzen nicht weiter ändert. Ein grofser Teil des Reaktionsproduktes scheidet sich schon während der Operation in Krystallen aus. Durch Umkrystallisieren aus Anilin erhält man es rein. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $C_{14}H_5O_2(OH)(NHC_6H_5)_2$, es sind also hier zwei Hydroxyle des Purpurins durch den Aminrest ersetzt worden.

Ferner[1] wurde dann gefunden, dafs die Kondensation von Di-, Tri- und Polyoxyanthrachinonen mit primären Aminen derart verläuft, dafs zuerst nur eine Hydroxylgruppe des Oxyanthrachinons durch den Rest des betreffenden Amins substituiert wird, und erst im weiteren Verlauf der Reaktion oder bei verstärkten Reaktionsbedingungen eine zweite Hydroxylgruppe in gleicher Weise ersetzt wird. Man kann daher Monosubstitutionsprodukte statt mit dem gleichen Amin auch mit beliebigen anderen Aminen kondensieren, und so Disubstitutionsprodukte herstellen, welche die Reste von verschiedenen Aminen enthalten.

Man erhitzt z. B. 10 kg anilinmonosubstituiertes Purpurin $C_{10}H_7O_4(NHC_6H_5)$, dessen zuverlässige Darstellung wir bei den Salzsäurekondensationen finden, mit 100 kg β-Naphtylamin und 10 kg krystallisierter Borsäure so lange auf 150°, bis die Farbe der Schmelze sich nicht mehr ändert. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert und zur Entfernung des überschüssigen β-Naphtylamins sowie der Borsäure mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Pyridin erhält man das anilinnaphtylamindisubstituierte Purpurin $C_{10}H_6O_3(NHC_6H_5)(NHC_{10}H_7)$ in braunen Krystallen.

Auch Oxyanthrachinolinchinone, sowie Sulfosäuren dieser und der Oxyanthrachinone sind auf diesem Wege mit primären aromatischen Aminen kondensiert worden.

10 kg Chinizarinhydrür, dessen Darstellung wir bei den Zinkstaubreduktionen finden, 100 kg p-Toluidin[2] und 5—10 kg Borsäure werden im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom während einiger Stunden auf 90—100° erhitzt. Die den Borsäureester (siehe bei der Hydroxylierung von Anthrachinonderivaten mit rauchender Schwefelsäure im Kapitel „Oxydation“) des Leukochinizaringrüns enthaltende gelbgrün gefärbte Schmelze wird hierauf in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei der Borsäureester rasch zerfällt. Das abgeschiedene Leukochinizaringrün

[Strukturformeln: Chinizarinhydrür (OH, OH / OH, OH)] $+ 2NH_2C_7H_7 =$ [Leukochinizaringrün (OH, NHC_7H_7 / OH, NHC_7H_7)] $+ 2H_2O$

[1] *D. R.-P.* 86539. — [2] *D. R.-P.* 91152.

wird dann abfiltriert, gewaschen und ohne vorherige Trocknung aus Aceton umkrystallisiert. In reinem Zustande ist es durch grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Zwar reagiert Chinizarinhydrür auch mit p-Toluidin sowie anderen Aminen[1] direkt, aber es bilden sich viele Nebenprodukte, während die Anwesenheit der Borsäure den Prozefs zu einem in ganz glatter Weise verlaufenden macht, indem sie die Hydroxylgruppen verestert, und so ihre Beweglichkeit aufhebt, wie wir im Kapitel „Estergewinnung" schon erwähnten (siehe dort).

Naphtazarin

O OH
OH
O

läfst sich in wässeriger Suspension (Teigform, was gewifs eine seltene Erscheinung ist) mit aromatischen Aminen äufserst leicht kondensieren. Wenn auch ein Kondensationsmittel nicht absolut nötig ist, ist es doch auch hier gut, Borsäure anzuwenden. Dabei verfährt man so: 1000 kg Naphtazarin[2] in Teigform von 20 % Trockengehalt werden unter Umrühren mit einer Lösung von 200 kg Anilin in 600 kg Essigsäure von 30 % versetzt. Nun werden der Reaktionsmasse 200 kg Borsäure zugefügt, und wird die Temperatur 12 Stunden auf 40° gehalten. Die Reaktion ist beendet, wenn man in einer Probe kein Naphtazarin mehr nachweisen kann, was man daran erkennt, dafs sich die Probe in Natronlauge mit rotvioletter statt mit der für Naphtazarin charakteristischen kornblumenblauen Farbe auflöst.

Man giefst in Wasser, filtriert und wäscht neutral, worauf der neue Farbstoff in Teigform Verwendung finden soll, oder durch fünfstündiges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure dazu vorher in eine Sulfosäure übergeführt wird.

Calciumchlorid.

Friedländer[3] fand, dafs unter den von ihm festgestellten Bedingungen Calciumchlorid für manche Kondensationen wohl in Betracht kommt.

Er konstatierte, dafs wenn man im Einschlufsrohr 1 Mol. Naphtol und 2 Mol. trockenes Anilin in theoretischen Mengen mit gepulvertem geschmolzen gewesenem Chlorcalcium 9 Stunden auf 180° erhitzt, die Ausbeute 98,6 % der Theorie erreicht, und dafs β-Naphtol in gleicher Weise mit 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium behandelt 97,7 % der Theorie an p-Tolyl-β-Naphtylamin liefert

$$C_{10}H_7OH + C_6H_4<^{NH_2}_{CH_3} = C_{10}H_7{-}HN{-}C_6H_4CH_3 + H_2O.$$

[1] *D. R.-P.* 91149. — [2] *D. R.-P.* 101525.
[3] *B.* 16. 2079.

Zega und Buch[1] erhitzten eine Mischung von 1 Teil Orcin, 2 Teilen Anilin und 1 Teil wasserfreiem Chlorcalcium

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases} + C_6H_5.NH_2 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\HN.C_6H_5\end{cases} + H_2O$$

im Einschlufsrohr 8 Stunden auf 260—270°. Der Inhalt des Rohres war nun ein zähflüssiges Öl, das über dem Chlorcalcium stand. Was bei der fraktionierten Destillation zwischen 330 und 370° überging, wurde seinerseits mit überhitztem Wasserdampf nochmals übergetrieben. Aus dem Destillat schied sich jetzt das Phenyl-m-oxytolylamin in Krystallen ab.

Erhitzt man nach Deninger[2] 50 g Anilin und 59 g Brenzkatechin

$$C_6H_4<^{OH}_{OH} + NH_2.C_6H_5 = C_6H_4<^{OH}_{HN.C_6H_5} + H_2O$$

mit 25 g Chlorcalcium und wenig fester Kohlensäure — zum Zweck eines hohen Druckes bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur — im Autoklaven 24 Stunden auf 180°, so erhält man o-Oxydiphenylamin in guter Ausbeute. Der Inhalt des Autoklaven ist eine teerige Masse, die man mit heifsem Wasser aus ihm herausbringt und mit Salzsäure digeriert, solange sich noch etwas löst. Die Lösungen werden mit Tierkohle behandelt und kochend filtriert, worauf aus ihnen namentlich nach Zusatz von etwas Zinnchlorür das salzsaure o-Oxydiphenylamin farblos erhalten wird.

Chlorkohlenoxyd.

Das Chlorkohlenoxyd[3] scheint technisch als Kondensationsmittel Anwendung zu finden.

Diäthylamin

(Piperidin, Anilin, Äthylamin u. s. w.).

Knoevenagel[4] fand im schon erwähnten Diäthylamin ein erstaunlich brauchbares Kondensationsmittel für Körper vom Typus des Acetessigesters mit Aldehyden, woran sich die weitere Beobachtung schlofs, dafs eine ganze Reihe von primären und sekundären Aminen als Kondensationsmittel für diesen Fall ebenso brauchbar sind. Wir sehen hier somit Abkömmlinge des Ammoniaks dem Ammoniak selbst als Kondensationsmittel bei weitem überlegen. Also wie so oft (siehe Seite 250) ist das Anfangsglied der Reihe durchaus nicht das für eine bestimmte Art von Reaktionen brauchbarste. Hier sind im Ammoniak ein oder zwei Wasserstoffatome durch Alkylreste weniger beweglich gemacht. Damit ist also weiter die Möglichkeit gegeben, durch Wahl der Alkyle an sich und durch ihre Anzahl den Einflufs des Kondensationsmittels in Bezug auf das zu kondensierende Material abzutönen. In einer grofsen Anzahl von Arbeiten[5] hat er dann näheres hierüber mitgeteilt.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 33. 539. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 50. 89. — [3] *D. R.-P.* 62539.
[4] *Ann.* 281. 25. — [5] *B.* 27. 2345. *B.* 29. 172 und *B.* 31. 2773 u. s. w.

Bringt man nach ihm ein Molekül Benzaldehyd mit zwei Molekülen Acetessigester zusammen und setzt bei Zimmertemperatur geringe Mengen einer primären oder sekundären Base, als welche er für gewöhnlich Diäthylamin oder Piperidin benutzt, hinzu, so erhält man unter Wasserabspaltung Benzylidendiacetessigester.

Bei einem solchen Versuche zur Darstellung des Esters, welcher zufällig unter Abkühlung mit einer starken Kältemischung angestellt wurde, schied sich aus der Mischung anstatt des Benzylidendiacetessigesters

$$C_6H_5-CHO + 2\,CH_2\left\langle\begin{matrix}CO-CH_3\\COO.C_2H_5\end{matrix}\right. = C_6H_5-CH\left\langle\begin{matrix}CH\left\langle\begin{matrix}COO.C_2H_5\\CO-CH_3\end{matrix}\right.\\CH\left\langle\begin{matrix}CO-CH_3\\COO.C_2H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + H_2O$$

ein Körper von den Eigenschaften des Benzylidenmonoacetessigesters

$$C_6H_5-CHO + CH_2\left\langle\begin{matrix}CO-CH_3\\COO.C_2H_5\end{matrix}\right. = C_6H_5-CH{=}C\left\langle\begin{matrix}CO-CH_3\\COO.C_2H_5\end{matrix}\right. + H_2O$$

ab; das zweite Molekül Acetessigester war dabei aufser Reaktion geblieben. Eine Wiederholung des Versuches mit gleichen Molekülen Benzaldehyd und Acetessigester zeigte, dafs man den Benzylidenmonoacetessigester in fast quantitativer Ausbeute erhält, wenn man nur für andauernde Kühlung mit guter Kältemischung Sorge trägt.

Zur Darstellung des Esters mischt man 100 g (1 Mol.) Acetessigester mit 82 g (1 Mol.) Benzaldehyd, kühlt das Gemisch mit Kältemischung (Eis und Kochsalz) bis auf mindestens -5^0 und fügt alsdann 1 g Piperidin, welches man zuvor zweckmäfsig mit 2 g Alkohol verdünnt hat, allmählich hinzu, wobei man Sorge trägt, dafs die Temperatur des Kondensationsgemisches nicht über -5^0 steigt. Wir sehen also, dafs es gut ist, selbst diese Kondensationsmittel in ihrer Wirkung noch durch Verdünnung abzutönen. Wenn alles Piperidin eingetragen ist, kühlt man noch 12—24 Stunden andauernd unter -5^0 ab. Schon nach etwa einer Stunde macht sich die Reaktion durch eingetretene Trübung, die die Folge der Wasserabscheidung ist, bemerkbar, und nach 12—24 Stunden erstarrt gewöhnlich die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Benzylidenacetessigester, den man, nach dem Zerdrücken in einer Reibschale, absaugt. Aus der Mutterlauge, die übrigens nur in geringer Menge erhalten wird, scheidet sich noch mehr Benzylidenacetessigester ab, wenn man sie unter erneutem Zusatz von wenig Piperidin in die Kältemischung zurückstellt. Im ganzen wurden aus 100 g Acetessigester 160 g Benzylidenacetessigester — entsprechend $95\,^0/_0$ der theoretischen Ausbeute — erhalten.

Der so gewonnene Benzylidenacetessigester schmilzt, aus Äther krystallisiert, bei 60—61^0 und ist im übrigen vollkommen identisch mit dem nach Claisens Methode mittels Salzsäure dargestellten Produkte.

Kondensiert man bei Zimmertemperatur, oder kühlt man nur 4—5 Stunden mit Kältemischung und läfst dann bei Zimmertemperatur stehen, so liefert selbst ein Gemenge von einem Molekül Acetessigester mit einem Molekül Benzaldehyd den Benzylidendiacetessigester, indem ein Teil des Benzaldehyds alsdann aufser Reaktion bleibt.

Nach den vorliegenden Versuchen kann man die Kondensation des Benzaldehyds mit Acetessigester durch Diäthylamin (oder Piperidin) also ganz

nach Belieben leiten: Bei niederer Temperatur (unter — 5°) tritt ein Molekül Benzaldehyd mit einem Molekül Acetessigester in Reaktion, während bei einer Temperatur, die nur 10—20° höher liegt, ein Molekül Benzaldehyd sich mit zwei Molekülen Acetessigester kondensiert.

Es hat den Anschein, als ob in beiden Fällen stets erst Benzylidenacetessigester gebildet wird, der aber bei höherer Temperatur sich sofort mit noch nicht in Reaktion getretenem Acetessigester zum Benzylidendiacetessigester zusammenlagert, während bei niederer Temperatur diese Zusammenlagerung ausbleibt.

Die beschriebene Methode zur Darstellung des Benzylidenacetessigesters hat vor der Claisenschen den Vorzug gröſserer Bequemlichkeit und übertrifft sie auch in Bezug auf Ausbeute.

Später berichtete Knoevenagel über eine groſse Zahl ähnlicher Kondensationen, welche zeigen, daſs die verschiedensten Aldehyde — wie mit zwei Molekülen eines Körpers vom Typus des Acetessigesters — nun auch mit einem Molekül eines solchen Körpers durch die erwähnten Amine kondensiert werden können, und oft selbst solche Aldehyde, deren Eigenschaften verbieten, die Kondensation nach Claisens Methode mittels Salzsäure vorzunehmen.

Die Aufklärung des Chemismus der kondensierenden Wirkung der Amine wird wohl die sein, daſs die von verschiedenen Seiten zum groſsen Teil früher schon untersuchten Kondensationsprodukte der Aldehyde mit primären und sekundären Aminen eine Rolle dabei spielen. Bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Acetessigester durch Piperidin findet beispielsweise zunächst eine Vereinigung des Benzaldehyds mit dem Piperidin nach der Gleichung statt:

$$C_6H_5—CHO + 2\,C_5H_{10}NH = H_2O + C_6H_5—OH{=}(NC_5H_{10})_2\,.$$

Das so gebildete Benzylidenbispiperidin reagiert, wie Knoevenagel zeigte, mit Acetessigester in der Weise, daſs das Benzyliden mit zwei beweglichen Wasserstoffatomen des Acetessigesters seinen Platz austauscht und zwar bei niederer Temperatur nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH{=}(NC_5H_{10})_2 + CH_3—CO—CH_2—COO.C_2H_5 \\ = 2\,C_5H_{10}NH + \begin{array}{l} CH_3—CO—C—COO.C_2H_5 \\ \qquad\quad \| \\ \quad C_6H_5—CH \end{array} \end{array}$$

und bei höherer Temperatur (wenigstens im Effekt) nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH{=}(NC_5H_{10})_2 + 2\,CH_3—CO—CH_2—COO.C_2H_5 \\ = 2\,C_5H_{10}NH + \begin{array}{l} CH_3—CO—CH—COO.C_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad C_6H_5—CH \\ \qquad\qquad | \\ CH_3CO—CH—COO.C_2H_5 \end{array} \end{array}$$

Wie man sieht, wird das Piperidin bei der Reaktion stets zurückgebildet. Das erklärt, weshalb wenig Piperidin (bis zu $^1/_{100}$ Molekül) groſse Mengen Aldehyd und Acetessigester zu kondensieren vermag.

Für den Erfolg der Kondensation zwischen der Malonsäure und Alde-

hyden mittels primärer Amine scheint es nach KNOEVENAGEL[1] im allgemeinen gleichgültig zu sein, in welcher Reihenfolge man die drei Reagentien: Aldehyd, Amin und Malonsäure aufeinander einwirken läfst. Die Reaktion scheint stets so zu verlaufen, dafs der Aldehyd zunächst auf das Amin unter Bildung einer Alkylidenaminbase einwirkt, welche ihrerseits dann den Alkylidenrest auf die Malonsäure unter Rückbildung des Amins überträgt. Die entstehenden ungesättigten Derivate der Malonsäurereihe verlieren unter den betreffenden Reaktionsbedingungen zugleich ein Molekül Kohlensäure, und liefern so aromatische Säuren der Akrylsäurereihe. Nur wenn den betreffenden ungesättigten Malonsäurederivaten Gelegenheit zu intramolekularer Wasserabspaltung gegeben ist, bleibt die Kohlensäureentwickelung aus, und es entstehen die Anhydride dieser Alkylidenmalonsäuren so z. B. aus Malonsäure und Salicylaldehyd die Cumarincarbonsäure.

Wir lassen nun Angaben folgen, wie sie KNOEVENAGEL in weiteren Patenten niedergelegt hat, welche uns die praktische Ausführung der Reaktion an einer Reihe von Aldehyden und Estern zeigen.

Die Darstellung des Methylendiacetessigesters (Diacetylglutarsäureesters) aus 1 Mol. Formaldehyd (in ca. 40 prozentiger wässeriger Lösung) und 2 Mol. Acetessigester erfolgt so:

Man bringt 3 kg Acetessigester[2] mit 1 kg wässerigem Formaldehyd zusammen, kühlt die Mischung auf ca. 5^0 ab, giebt 10 g Diäthylamin hinzu und sorgt dafür, dafs die Temperatur nicht über 15^0 steigt.

$$H{-}CHO + 2\,CH_2\!\left\langle\begin{matrix}CO{-}CH_3\\ COO.C_2H_5\end{matrix}\right. = \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\!\!>\!C\!\left\langle\begin{matrix}CH\!<\!\begin{matrix}COO.C_2H_5\\ CO{-}CH_3\end{matrix}\\ CH\!<\!\begin{matrix}CO{-}CH_3\\ COO.C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}\right. + H_2O\,.$$

Bei dieser Temperatur läfst man 3 Tage lang stehen, destilliert alsdann mit Wasserdampf das Diäthylamin und den überschüssigen Acetessigester ab, und erhält so ein dickflüssiges Öl, welches aus nahezu reinem Methylendiacetessigester besteht, der selbst im Vakuum nicht unzersetzt siedet, in dem er bei 20 mm Druck zwischen 190 und 205^0 übergeht.

Behandelt man 3 kg reinen Acetessigester mit 110 g reinem Acetaldehyd und 30 g Diäthylamin unter den gleichen Bedingungen, so erstarrt das Reaktionsgemisch zu Krystallen von Äthylidendiacetessigester, der bei 80^0 schmilzt.

„Läfst man bei dieser Art Kondensation die Temperatur höher steigen, oder wendet man wesentlich mehr Diäthylamin an, so entstehen andere ölige Produkte, aus denen sich kein fester Äthylidenacetessigester isolieren läfst.“

Die Verwendung des Äthylamins zeigen auch folgende Beispiele:

Man[3] mengt 1600 g Malonsäureester mit 1520 g Citral und kondensiert mit 30—50 g Äthylamin. Das Kondensationsprodukt wird nach Entfernen des Äthylamins durch Waschen mit verdünnter Säure und Wasser im Vakuum destilliert.

Versetzt man 1300 g Acetessigester mit 1220 g Salicylaldehyd und mit 30—50 g Äthylamin, so erhält man an Stelle des zuerst entstehen-

---

[1] *D. R.-P.* 97735. — [2] *D. R.-P.* 74885.
[3] *D. R.-P.* 94132.

den Salicylidenacetessigesters unter gleichzeitiger Alkoholabspaltung Acetcumarin.

$$C_6H_4<{OH \atop CHO} + CH_2<{CO-CH_3 \atop COO.C_2H_5} = H_2O + C_6H_4<{OH \atop CH=CH<{CO-CH_3 \atop COO.C_2H_5}}$$

und

$$C_6H_4<{OH \atop CH=CH<{CO-CH_3 \atop COO.C_2H_5}} = C_6H_4<{O-CO \atop CH=C<{H \atop CO-CH_3}} + C_2H_5.OH.$$

Eine weitere Piperidinverwendung zeigt folgende Synthese.

Man mengt 1300 g Acetessigester mit 440 g Acetaldehyd und giebt ca. 20 g Piperidin unter starker Kühlung hinzu. Nach beendigter Kondensation wird das Piperidin durch Waschen mit saurem Wasser entfernt, und das Öl im Vakuum destilliert, wodurch man zum Äthylidenacetessigester kommt. Oder 1170 g Benzylcyanid und 1060 g Benzaldehyd werden mit ca. 50 g Piperidin in der Kälte kondensiert. Es entsteht Benzylidenbenzylcyanid (α-Phenylzimtsäurenitril).

Dafs auch Anilin für diese Art von Synthesen geeignet ist, zeigt folgende Angabe von Knoevenagel,[1] der zufolge er 1920 g Benzoylessigester mit 1220 g Salicylaldehyd mengt und durch Zusatz von ca. 100 g Anilin kondensiert. Dem entstehenden in Wasser unlöslichen Krystallbrei wird das Anilin durch Auswaschen mit salzsaurem Wasser entzogen, worauf er umkrystallisiert wird, er ist Benzoylcumarin

$$C_6H_4<{O-CO \atop CH=C<{H \atop CO-C_6H_5}},$$

welches aus dem primär gebildeten Salycilidenbenzoylessigester durch sofortige Alkoholabspaltung entstanden ist. Auch soll man 1060 g Benzaldehyd nach ihm mit 930 g Anilin zusammenbringen und 1040 g Malonsäure in Alkohol gelöst hinzugeben. Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Kohlensäureentwickelung und fällt die gebildete Zimtsäure

$$C_6H_5-CHO + CH_2<{COOH \atop COOH} = C_6H_5-CH=CH-COOH + CO_2 + H_2O$$

durch Mineralsäuren aus.

Eisen.

Die aufserordentliche Brauchbarkeit des Eisens für manche Kondensationszwecke ersehen wir aus folgendem.

Digeriert man ein Gemisch von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Eisenpulver, so erhält man Tetrachlorkohlenstoff nach der Gleichung

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S.$$

Das Verfahren erinnert ein wenig an die berühmte Synthese Berthelots zur Gewinnung von Methan aus anorganischen Substanzen, jenen berühmten

---

[1] *D. R.-P.* 94132.

Übergang vom anorganischen zum organischen, bei der Kupfer zur Verwendung kommt.

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Zur Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffs erwärmt man nach Müller und Dubois[1] 76 kg Schwefelkohlenstoff, 405 kg Chlorschwefel und ca. 500 g Eisenpulver in einem verbleiten eisernen, mit seitlichem Mannloch, Rückflußkühler und Dampfschlange versehenen Kessel auf ca. 60°. Die Reaktion beginnt von selbst. Zum Schluß erhitzt man noch kurze Zeit zum Sieden. Der Schwefelkohlenstoff ist dann gänzlich in Tetrachlorkohlenstoff umgewandelt. Beim Erkalten krystallisiert der Schwefel fast vollständig aus. Die vom Schwefel abgelassene Flüssigkeit wird behufs Trennung des Tetrachlorkohlenstoffs vom überschüssigen Chlorschwefel der fraktionierten Destillation unterworfen. Um den rohen Tetrachlorkohlenstoff von den letzten Resten Chlorschwefel zu befreien, wird es nochmals unter Zugabe von Wasser und verdünnter Kalkmilch destilliert, getrocknet und rektifiziert. Damit ist nun der Tetrachlorkohlenstoff jenes leicht zugängliche Lösungsmittel geworden, welches bereits so vielfache industrielle Verwendung findet. Aus der geringen Menge von zugesetztem Eisen ersieht man, daß es hier nur den Eintritt der Reaktion unterstützt, die hernach von selbst weitergeht.

Zur Gewinnung des Diamidotriphenylkarbinols aus Benzotrichlorid und Anilin unter gleichzeitig herlaufender Oxydation

$$HO-C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

verfährt man nach Döbner[2], da es sich um eine Vereinigung des Benzotrichlorids mit der Phenylgruppe des Anilins (nicht dessen Amidgruppe) handelt, am besten folgender Art. Man erhitzt Anilinchlorhydrat, Nitrobenzol, Benzotrichlorid und Eisenfeile, verfährt also ähnlich, wie bei dem Coupierschen Fuchsinprozeß. Dabei hat sich als bemerkenswerte Thatsache herausgestellt, daß weder Zinkstaub noch Chlorzink sich zur Einleitung dieser Reaktion eignen, daß vielmehr dem Eisen, welches als Eisenchlorür bezw. Eisenchlorid zur Wirkung kommt, diese Funktion eigentümlich ist.

Folgendes sind nach ihm die geeignetsten Verhältnisse. 40 Teile Anilinchlorhydrat, 45 Teile Nitrobenzol, 40 Teile Benzotrichlorid und 5 Teile Eisenfeile werden in einem Kolben am aufsteigenden Kühler 3—4 Stunden auf 180° erhitzt. Unter kontinuierlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff bildet sich ein blauvioletter Farbstoff. Die tiefgefärbte Masse wird in heißes Wasser gegossen, und mit Wasserdampf das Nitrobenzol abgeblasen. Hierauf wird mit Salzsäure angesäuert, und der Rückstand so lange mit angesäuertem Wasser ausgekocht, als dieses noch etwas löst. Der wässerige Auszug enthält das Chlorhydrat des Diamidotriphenylkarbinols nebst überschüssigem Anilinchlorhydrat. Nach dem Konzentrieren der Lösung durch Eindampfen scheidet sich auf Kochsalzzusatz das Chlorhydrat des Karbinols ab, während das des Anilins in Lösung bleibt. Auch hier unterstützt also nur das Eisen den Eintritt der Reaktion, indem es die oxydierende Wirkung der Nitrogruppe zur Geltung zu bringen hilft.

---

[1] *D. R.-P.* 72999. — [2] *Ann.* 217. 243.

Eisenchlorid.

Da das Äthylbutylbenzol zu den Ausgangsmaterialien gehört, welche durch Nitrieren den künstlichen Moschus liefern, so ist seine Herstellung sehr genau untersucht.

Bei Gelegenheit der Herstellung dieses Kohlenwasserstoffs nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion aus Äthylbenzol, Isobutylchlorid oder Pseudobutylchlorid und Aluminiumchlorid beobachtete BAUR,[1] dafs letzteres, wenn die Reaktion durch Zuführung von Wärme unterstützt wird, bei weitem mehr zersplitternd und abspaltend als aufbauend wirkt (siehe auch Seite 590). Bei dieser Synthese ist es sehr wesentlich, um eine gute Ausbeute an dem gewünschten Kohlenwasserstoff zu erhalten, eine möglichst niedrige Temperatur einzuhalten. Als er Äthylbenzol, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war, mit Isobutylchlorid und Aluminiumchlorid, wie es von der Herstellung des Butyltoluols her gebräuchlich war, erwärmte, trat zwar eine heftige Salzsäureentwickelung ein, aber bei der näheren Untersuchung des mit Wasserdampf gereinigten Reaktionsproduktes ergab sich, dafs sich nur sehr wenig Äthylbutylbenzol gebildet hatte. Er erhielt bei der fraktionierten Destillation nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs Destillate, welche zwischen 138 und 250° übergingen. Unverändertes Äthylbenzol war wenig mehr vorhanden, dagegen erhielt er eine ziemliche Menge einer gegen 155—160° siedenden Flüssigkeit, dann folgte eine gröfsere Menge einer bei 167—170° siedenden Fraktion. Hierauf ging ein Destillat über, welches eine beträchtliche Menge des bei 185° siedenden Butyltoluols enthielt. Von der gegen 200° übergehenden Fraktion, in welcher sich wahrscheinlich neben etwa entstandenem Butylxylol das Äthylbutylbenzol finden mufste, wurde nur eine kleinere Menge erhalten. Dieselbe zeigte aber beim nochmaligen fraktionierten Destillieren keinen konstanten Siedepunkt, so dafs anzunehmen war, dafs sie aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestand. Von den höher siedenden Fraktionen ging wieder eine gröfsere Menge über. Da die Synthese dieses Kohlenwasserstoffs in der Wärme eine so schlechte Ausbeute gab, so versuchte nun BAUR, ob diese beim Arbeiten bei niedriger Temperatur eine bessere sei. Zu dem Zwecke wurden 100 g Äthylbenzol mit 20 g Pseudobutylchlorid und ca. 2—3 g Aluminiumchlorid in einem Kolben unter Abkühlen mit Wasser von + 8—10° stehen gelassen. Sofort trat heftige Salzsäureentwickelung ein, welche nach längerer Zeit aufhörte. Auf erneuten Zusatz von Aluminiumchlorid erfolgte keine Salzsäureentwickelung mehr. Als er das Reaktionsprodukt weiter verarbeitete, zeigte es sich, dafs zwar etwas mehr Äthylbutylbenzol entstanden war, als nach der obigen Methode, dafs aber die Menge anderer Kohlenwasserstoffe die bei weitem überwiegende war. Es wurde deshalb noch ein dritter Versuch angestellt. Hierbei wurde an Stelle des Aluminiumchlorids das gelinder wirkende sublimierte Eisenchlorid verwendet. In einem trockenen Kolben wurden 200 g Äthylbenzol mit 40 g Pseudobutylchlorid gemischt und dieser Mischung 5 g sublimiertes Eisenchlorid zugesetzt. Der Kolben wurde in eine Kältemischung von — 10° gestellt, es trat sofort eine heftige Salzsäureentwickelung ein, die nach ungefähr

[1] *B.* 27. 1611.

2 Tagen aufhörte. Ein weiterer Zusatz von Eisenchlorid veranlaſste kein Auftreten von Salzsäuredämpfen mehr. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Das übergetriebene Öl wurde getrocknet und fraktioniert. Er erhielt hierbei nur wenig an Kohlenwasserstoffen, die unter 200° übergingen. Die gröſste Menge destillierte zwischen 200—215° über. Diese Fraktion gab beim nochmaligen Destillieren ein Destillat, welches den genauen Siedepunkt von 205—206° hatte. Von diesem reinen Kohlenwasserstoff wurden von Baur 73 g erhalten, was nicht viel erscheint, da nach Nencki (siehe Seite 621) die Ausbeute fast quantitativ werden soll.

Die Einführung des Eisenchlorids als Kondensationsmittel rührt aber nicht von Baur sondern von Hamonet[1] her, der es zur Darstellung von Ketonsäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden benutzt hat. Das Verfahren ist recht kompliziert und hat bisher keinen groſsen Anklang gefunden, zumal die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig lassen, doch ist es nach Hamonet einer weitgehenden Anwendung fähig.

Wenn man 2 Mol. eines Säurechlorids, also z. B. Propionylchlorid CH_3-CH_2-COCl mit 1 Mol. sublimiertem Eisenchlorid in Berührung bringt, tritt lebhafte Reaktion ein. Man mäſsigt dieselbe zuerst durch Abkühlung, später unterstützt man sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf ungefähr 50°. Sobald man etwa 1 Mol. Chlorwasserstoff aus 2 Mol. des Säurechlorids

$$2CH_3-CH_2-COCl = CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COCl + HCl$$

aufgefangen hat und eine reichliche Entbindung von Kohlensäure beginnt, wird der Kolben in kaltes Wasser gesetzt. Die schwarze, zähe Flüssigkeit gieſst man dann vorsichtig in abgekühlten, absoluten Alkohol. Sie sinkt darin unter und wirkt nur allmählich auf den Alkohol ein. Es tritt keine weitere Entwickelung von Kohlensäure ein, auch die Entbindung von Salzsäure wird bei vorsichtiger Operation nur schwach sein. Man bewegt den Kolben gelinde von Zeit zu Zeit, wobei man denselben in kaltes Wasser taucht; nach einer oder zwei Stunden, wenn eine gleichförmige Mischung hergestellt ist, fügt man Wasser hinzu und schüttelt heftig. Es wird eine Steigerung der Temperatur eintreten und die Flüssigkeit eine tief dunkelbraune Farbe annehmen. Jetzt lassen sich zwei Schichten erkennen. Man gieſst die obere ab, wäscht sie ein zweites und drittes Mal und trocknet sie über Chlorcalcium. Darauf destilliert man die Flüssigkeit im Vakuum — wenigstens gegen Ende — und bricht die Destillation ab, sobald die schwarze Masse, welche als Rückstand bleibt, sich aufzublähen und reichliche Dämpfe zu entwickeln beginnt. Das Destillat wird mit Kaliumkarbonat gewaschen, getrocknet und wiederum fraktioniert destilliert. Man erhält zuerst den Ester, der durch Einwirkung des Alkohols auf unverändertes Säurechlorid entstanden ist, dann etwas Aceton, welches von der Zersetzung der organometallischen schwarzen Verbindung herrührt. Der zweite Anteil, welcher 60—80° höher siedet als der erste, enthält hauptsächlich den Ketonsäureester. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich, also z. B. an Propionylpropionsäureester $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COO.C_2H_5$, 15—20% der theoretischen.

[1] *B.* 22. *R.* 766.

Nencki[1], der sehr ausführliche Untersuchungen über die Brauchbarkeit des Eisenchlorids für Synthesen angestellt hat, folgert aus ihnen, dafs sich nur halogensubstituierte Verbindungen hierfür eignen. Aus Säurehydraten und Phenolen vermag man so nicht Oxyketone darzustellen, wie dies z. B. aus Eisessig und Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol u. s. w. bei Anwendung von Chlorzink gelingt. Für die meisten Synthesen ist auf ein Äquivalent des Phenols oder des Kohlenwasserstoffs 1 Äquivalent des Eisenchlorids nötig, wobei das letztere allmählich und in kleinen Portionen eingetragen wird. In einigen Fällen jedoch, wie z. B. bei der Darstellung des von Baur so ausführlich untersuchten Butyltoluols aus Toluol und tertiärem Butylchlorid genügt ein minimaler Zusatz von Eisenchlorid zu dem äquivalenten Gemisch beider Komponenten um eine stürmische Salzsäureentwickelung einzuleiten, wobei die Reaktion nach Nencki mit fast quantitativer Ausbeute ohne weiteren Zusatz von Eisenchlorid sich vollzieht. Für mehratomige Phenole sind von dem Halogenradikal so viel bezw. mehr Äquivalente, als das Phenol Hydroxyle enthält, anzuwenden. So z. B. um das Acetphloroglucin $C_6H_2(COCH_3)(OH)_3$ zu erhalten, sind auf 1 Äquivalent Phloroglucin, 4 Äquivalente Acetylchlorid anzuwenden. Meistens findet schon beim Vermischen des Säurechlorids mit den Phenolen unter Erwärmung und Salzsäureentwickelung die Esterbildung statt. Erst beim Eintragen von Eisenchlorid entstehen die Ketone. Öfters ist es nötig, durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion zu unterstützen. Nach vollendeter Einwirkung werden die entstehenden Ester der Ketone durch Kochen mit Wasser zerlegt. Wie mit Aluminiumchlorid, so auch hier, geben die Halogenradikale mit Kohlenwasserstoffen bessere Ausbeute, als wie mit Phenolen oder Karbonsäuren. Aus Nitrophenol und Acetylchlorid konnte er direkt kein Nitrooxyketon erhalten; wohl aber aus dem o- und p-Chlorphenol die entsprechenden gechlorten Oxyacetophenone. Auch hier, wie mit Aluminiumchlorid, reagieren die Säurechloride viel glatter, als die Chloralkyle. Eine Eigentümlichkeit in der Wirkung des Eisenchlorids ist die, dafs aus Säurechloriden und einigen Phenolen, nicht Mono- sondern Diketone entstehen. So erhielt er aus Acetylchlorid und Resorcin bezw. Pyrogallol nicht das Resacetophenon und Gallacetophenon, sondern das schon früher von ihm durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorzink und Phosphoroxychlorid aus Eisessig und den respektiven Monoketonen[2] dargestellte Reso- und Gallo-diacetophenon:

$$C_6H_2{<}^{(CO-CH_3)_2}_{(OH)_2} \quad \text{und} \quad C_6H{<}^{(CO-CH_3)_2}_{(OH)_3}.$$

Überhaupt verhalten sich Säurehydrate bezw. Säurechloride und Phenole gegen jedes Kondensationsmittel sozusagen individuell. Aus Hydrochinon und Acetylchlorid hat er beim Erhitzen mit Eisenchlorid nur den Ester: $C_6H_4(OCOCH_3)_2$ erhalten können, während er beim Erhitzen von Hydrochinon mit Eisessig und Chlorzink das Chinacetophenon, $C_6H_3(COCH_3)(OH)_2$, bekam. Ein weiteres Beispiel dafür ist das Verhalten des Phenols gegen Chloressigsäure. Mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid erhitzt gehen Pyrocatechin und Pyrogallol in die entsprechenden gechlorten Ketone:

$$C_6H_3{<}^{CO-CH_2Cl}_{(OH)_2} \quad \text{und} \quad C_6H_2{<}^{CO-CH_2Cl}_{(OH)_3}$$

[1] *B.* 30. 1766. — [2] *B. Par.* 3. 6. 151.

über. Aus Phenol und Guajakol konnte er unter gleichen Bedingungen nur die entsprechenden Ester erhalten. Resorcin liefert ein harziges, fluorescierendes Produkt. Das über die Phenole und Säureradikale Gesagte gilt übrigens auch einerseits von den Kohlenwasserstoffen, Karbonsäuren u. s. w., andererseits von den damit zu kombinierenden Radikalen. Man kann häufig nicht mit Bestimmtheit voraussagen, welches Produkt aus gegebenen Komponenten bei Anwendung des einen oder des anderen Kondensationsmittels entstehen wird.

Seine Art mit dem Eisenchlorid zu arbeiten, ersehen wir aus den Mitteilungen, die er mit Stöber zusammen veröffentlicht hat. Werden in ein Gemisch von 5 Gewichtsteilen Benzol und 7 Gewichtsteilen Benzoylchlorid 7 Gewichtsteile sublimierten Eisenchlorids in kleinen Portionen eingetragen, so findet nach jedem Zusatz des Eisenchlorids eine lebhafte Entwickelung von Salzsäure statt und zuletzt erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Durch Auswaschen mit Wasser und hierauf mit verdünnter Sodalösung werden aus dem Krystallkuchen das entstandene Eisenchlorür und die Benzoesäure entfernt, wobei eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit hinterbleibt. Sie wurde im Scheidetrichter getrennt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der sirupöse gefärbte Rückstand aus einem Fraktionierkölbchen destilliert, wobei die über 200° aufgefangene Fraktion meistens krystallinisch erstarrt. Durch nochmalige Destillation wird daraus reines Benzophenon erhalten.

$$C_6H_5{-}COCl + C_6H_6 = C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5 + HCl\,.$$

Die Ausbeute an Benzophenon beträgt etwa 70% der theoretischen. Wie mit Benzol reagieren die Säurechloride, bei Gegenwart von Eisenchlorid, auch mit Phenolen. Aus Acetylchlorid und Phenol wurde auf folgende Weise das p-Oxyacetophenon erhalten. 5 Gewichtsteile Phenol werden in der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, hierauf 6 Gewichtsteile Acetylchlorid hinzugesetzt und in kleinen Portionen 7 Gewichtsteile Eisenchlorid hineingeschüttet. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit Wasser gewaschen und hierauf im Dampfstrome destilliert. In das Destillat geht in geringen Mengen unverändertes Phenol über. Der nicht flüchtige Anteil wird noch heifs filtriert. Aus der wässerigen Lösung krystallisiert beim Erkalten das p-Oxyacetophenon aus. Der restierende harzige Rückstand wird mit Äther ausgeschüttelt und, nach Abdestillieren des letzteren, der Rückstand ebenfalls aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Durch wiederholte Krystallisation unter Zusatz von Tierkohle wurde die Substanz in schneeweifsen Krystallnadeln erhalten. Aus 100 g Phenol erhielten sie durchschnittlich 30 g des Ketons als Rohprodukt.

$$CH_3{-}COCl + C_6H_5.OH = CH_3{-}CO{-}C_6H_4.OH + HCl\,.$$

Wie zu erwarten war, ist hier das Acetyl in die Parastellung eingetreten.

Eisessig.

Eisessig kann zur Beförderung der Kondensation zwischen Aldehyden und Alkoholen zu Acetalen dienen,

$$CH_3{-}CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH{<}{}^{O.C_2H_5}_{O.O_2H_5} + H_2O,$$

wie GEUTHER[1] fand, der 2 Vol. Aldehyd, 6 Vol. Alkohol und 1 Vol. Eisessig im Einschlufsrohr 8 Tage stehen liefs, und dann 12 Stunden auf 100° erhitzte.

CLAISEN und CRISMER[2] erwärmten gleiche Teile Benzaldehyd und Malonsäure mit dem halben Gewicht Eisessig 7—8 Stunden auf dem Wasserbade, worauf sich nach dem Erkalten eine reichliche

$$C_6H_5{-}CHO + CH_2{<}{}^{COOH}_{COOH} = C_6H_5{-}CH{=}C{<}{}^{COOH}_{COOH} + H_2O$$

Krystallisation von Benzalmalonsäure abschied.

Bei der Besprechung der Borsäure als Kondensationsmittel erfuhren wir, dafs gewisse Leukoverbindungen von Oxyanthrachinonen, für die wir z. B. Darstellungsmethoden bei den Zinkstaubreduktionen finden werden, im stande sind, sich mit Aminen der aromatischen Reihe zu Leukoverbindungen von neuen Farbstoffen zu kondensieren. So lernten wir dort speziell die Kondensation von 1 Mol. Leukooxyanthrachinon mit 2 Mol. des betreffenden Amins kennen.

Diese Reaktion verläuft nun in zwei Abschnitten, d. h. die Aminreste treten nacheinander in das Leukooxyanthrachinon ein. Während nach dem Seite 611 mitgeteilten Verfahren die Disubstitutionsprodukte leicht erhalten werden können, war es schwierig hier die Reaktion in ihrem ersten Abschnitt festzuhalten. Man bekommt daher leicht Mischungen von Mono- und Disubstitutionsprodukten und unangegriffenem Leukooxyanthrachinon.

Jetzt ist es aber gelungen,[3] das Verfahren so zu ändern, dafs auch die Kondensationsprodukte von 1 Mol. Leukooxyanthrachinon mit 1 Mol. eines Amins in glatter Weise gewonnen werden können, und zwar ist dieses Ziel durch eine geeignete Auswahl des Kondensationsmittels erreicht worden. Während für die Darstellung der Dianilide Borsäure den Vorzug verdient, bedient man sich zur Darstellung der Monoanilide besser schwächer wirkender Agentien, und als solche kommen in erster Linie in Betracht: Eisessig, Salzsäure, Benzoesäure. Da die Monoanilide bedeutend weniger oxydabel als die Dianilide sind, ist es nicht nötig zu ihrer Reindarstellung bei Ausschlufs von Luft zu arbeiten.

Man erhitzt z. B. 10 kg Leukochinizarin II, 100 kg Anilin und 10 kg Eisessig während 2—3 Stunden auf ca. 120—125°. Nach dem Erkalten giefst man die Schmelze in verdünnte Salzsäure, filtriert und wäscht. Durch Umkrystallisieren aus viel Methylalkohol erhält man das Leukochinizarinmonoanilid rein.

Essigsäureanhydrid.

Das Essigsäureanhydrid mufs ein weit stärkeres Kondensationsmittel als der Eisessig sein.

Wie BAMBERGER[4] gefunden hat, ist es im stande, aus den Nitraten

---

[1] *Ann.* 126. 65. — [2] *Ann.* 218. 135. — [3] *D. R.-P.* 93223.
[4] *B.* 26. 490 und *B.* 28. 401.

der Amine einmal die Elemente des Wassers herauszunehmen, und so z. B. Anilinnitrat

$$C_6H_5—NH|H—HO|—NO_2 - H_2O = C_6H_5—NH—NO_2$$

in das Phenylnitramin überzuführen. Ausführliches über diese so wichtige Reaktion finden wir im Kapitel „Nitrieren".

Zum Diacetyldiamidodiäthylanilinphtalein kommt man in seiner Gegenwart durch Kondensation der Acetylverbindung des m-Amidodiäthylanilins mit Phtalsäureanhydrid[1]

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\NH(C_2H_3O)\end{matrix} + C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O = C{<}\begin{matrix}C_6H_3{<}\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\NH(C_2H_3O)\end{matrix}\\C_6H_4{<}\begin{matrix}NH(C_2H_3O)\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}\\C_6H_4.CO.O\end{matrix}\,.$$

Man erhitzt hierzu ein Gemenge von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, 2 Mol. Acetyl-m-amidodiäthylanilin mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden auf 140—150°. Hierauf wird die gebildete Essigsäure nebst dem Anhydrid abdestilliert und der harzige Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das Diacetyldiamidodiäthylanilinphtalein $C_{32}H_{38}N_4O_4$ in farblosen Prismen.

Baum[2] erhitzte 12 Teile Anilinchlorhydrat mit 18 Teilen Essigsäureanhydrid 12 Stunden auf 180—200°. Dabei vollzieht sich die Reaktion nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5NH_2HCl + (CH_3CO)_2O = C_{16}H_{14}N_2HCl + 3\,H_2O$$

ohne vorherige Bildung von Acetanilid. Ein Teil des zugesetzten Essigsäureanhydrids wirkt also als Kondensationsmittel.

Meist bedient man sich aber seiner in Gegenwart von Kaliumacetat oder Natriumacetat sowie von Chlorzink. Während wir die beiden erstgenannten unter ihrem eigenen Namen finden, wollen wir die Ergebnisse auf Zusatz von Chlorzink gleich hier anfügen, weil wir beim Chlorzink noch sehr viel anderes zu besprechen haben, und so dort die Übersicht erleichtern.

Pschorr[3] fand nach einer Reihe von Versuchen folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste für die Gewinnung von α-Phenyl-o-nitrozimtsäure. 15 Teile o-Nitrobenzaldehyd, 16 Teile bei 130° getrocknetes phenylessigsaures Natrium und 2 Teile geschmolzenes Chlorzink werden mit 180 Teilen Essigsäureanhydrid ca. 5 Stunden im Ölbade auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das nach dem Erkalten einen rötlichen

$$NO_2.C_6H_4—CHO + H_2C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\COONa\end{matrix} = NO_2.C_6H_4—CH{=}C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\COONa\end{matrix} + H_2O$$

Krystallbrei bildet, wird mit 180 Teilen Wasser versetzt, und das Essigsäureanhydrid durch Kochen zerstört. Beim Erkalten scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes rotes Öl aus, das durch weiteren Zusatz von ca. 750 Teilen Wasser vollständig gefällt wird. Das abfiltrierte, etwas teigige Produkt wird

[1] *D. R.-P.* 49850. — [2] *D. R.-P.* 27948. — [3] *B.* 29. 497.

nach dem Trocknen in 120 Teilen heifsem Toluol gelöst. Es krystallisiert daraus beim Erkalten in fast farblosen Nadeln. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Toluol erhält man die Substanz völlig rein. Ausbeute 50 % der Theorie.

Beim mehrstündigen Kochen gleicher Moleküle von Essigsäureanhydrid, Aceton und Malonester, unter Zugabe von etwas Chlorzink, besser beim 14 stündigen Erhitzen des Gemenges in einer Druckflasche auf 100°, erhält man nach dem Entfernen der gebildeten Essigsäure, überschüssigen Anhydrids und des Chlorzinks eine ätherische Flüssigkeit und zwar

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CO + H_2C{<}\begin{matrix}COO.C_2H_5\\COO.C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C{=}C{<}\begin{matrix}COO.C_2H_5\\COO.C_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

95 % des angewendeten Esters, aus welcher sich durch wiederholtes Fraktionieren bei vermindertem Druck (20 mm) neben 50 % unveränderten Malonesters und einer Zwischenfraktion (Schmelzpunkt 100—140°), deren Menge 20 % beträgt, 22 % einer konstant bei 140—141° siedenden Flüssigkeit isolieren lassen. Dieselbe ist Isopropylenmalonester, $(CH_3)_2.C{=}C.(CO_2C_2H_5)_2$. Der Ester siedet bei 120 mm Druck bei 175—178°, bei gewöhnlichem Druck unter beträchtlicher Zersetzung.

Fluorbor.

Fluorbor, welches durch Erhitzen eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure mit geschmolzener, gepulverter Borsäure und Fluorcalcium dargestellt wird, eignet sich nach Landolph[1] zu inneren Kondensationen. So geht Kampfer durch dasselbe in Cymol über. (Mit Aldehyden, Ketonen und wohl auch Aminen verbindet es sich allerdings direkt.)

Nach Berthelot[2] führt 1 Teil Fluorbor 160 Teile Terpen unter starker Selbsterwärmung in polymere Verbindungen, die über 360° sieden, über.

Kalium.

Weiterhin lernen wir die aufserordentliche Brauchbarkeit des Natriums und Natriumalkoholats für Synthesen kennen. Wenn auch diese in sehr vielen Fällen genügen, so mögen doch da, wo sie nicht mehr wirken, noch Kalium- bezw. Kaliumalkoholat zum Ziele führen können, ist doch Kalium nun einmal reaktionsfähiger als Natrium. In dieser Beziehung sind folgende Erfahrungen von Auwers[3] von grofsem Interesse.

Er liefs durch Avery Versuche betreffs Kondensation von Dimethylakrylsäureester mit Natriummalonsäureester im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C{=}CH{-}COOR + NaCH{<}\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CHNa{-}COOR\\CH{<}\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\end{matrix}$$

anstellen. Doch machte die Kondensation des Esters mit Natriummalonsäureester unerwartete Schwierigkeiten. Während alle früher von ihm untersuchten ähnlichen Kondensationsvorgänge verhältnismäfsig glatt verlaufen, wenn man

[1] *B.* 12. 1579. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 3. 38. 41. — [3] *B.* 28. 1130.

die Komponenten einige Stunden in alkoholischer oder benzolischer Lösung auf dem Wasserbade digeriert, entstanden im vorliegenden Falle unter diesen Bedingungen nur etwa 8 % der Theorie von dem zu erwartenden Trikarbonsäureester. Wurde der Alkohol durch Xylol ersetzt und das Gemisch im Ölbade auf 130° erhitzt, so wurden auch nicht mehr als ungefähr 25 % der Theorie an Kondensationsprodukt gewonnen. Etwa die gleiche Ausbeute wurde erhalten, wenn man Natriummalonsäureester und Dimethylakrylsäureester im Rohr einige Stunden auf 98° erhitzte. Wesentlich besser war dagegen das Resultat, als das Natrium durch Kalium ersetzt wurde. Als beispielsweise 10 g Dimethylakrylsäureester, 12,5 g Malonsäureester, 3,1 g Kalium und 20 g absoluter Alkohol 12 Stunden im Rohr auf 98° erhitzt waren, hatten sich 7,8 g = 35 % der Theorie an Trikarbonsäureester, welcher Ester unter 43 mm Druck konstant bei 194° siedet, gebildet. Erhitzte man kürzere oder längere Zeit, so waren die Ausbeuten geringer. Bei einem Versuch, der bei 150° ausgeführt wurde, war eine weitgehende Zersetzung eingetreten.

Kaliumacetat.

Beim Essigsäureanhydrid erfuhren wir vorhin, dafs es in Gegenwart von Kaliumacetat oder Natriumacetat weit besser als allein wirkt. Zwar ist es seit langem Gebrauch, die „PERKINsche Reaktion“ in Gegenwart von Natriumacetat auszuführen, aber es will mir scheinen, als ob Kaliumacetat nicht nur im sich anschliefsenden Falle, sondern sehr häufig Anlafs zu besseren Ausbeuten geben wird, wie denn eben einmal Kaliumsalze reaktionsfähiger als Natriumsalze sind.

Nach seiner älteren[1] Vorschrift erzielte GABRIEL durch zweistündiges Kochen von 1 Teil Phtalsäureanhydrid mit 2 Teilen Essigsäureanhydrid und 0,2 Teilen Natriumacetat eine Ausbeute an Phtalylessigsäure, welche im besten Falle, d. h. bei sorgfältigster Trocknung der angewandten Materialien und Gefäfse, 14 % vom Gewichte des Phtalsäureanhydrids betrug. Durch mannigfache Veränderungen der Reaktionsdauer und des Mengenverhältnisses der Ausgangsmaterialien wollte es nicht gelingen, die spärliche Ausbeute zu verbessern. Glücklicher war er[2] erst, als er statt des Natriumacetats das Kaliumsalz in Anwendung brachte.

$$C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}O + CH_3{-}COOH = C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C=\!=\!=CH{-}COOH}{CO{>}O}} + H_2O.$$

Dabei machte er die Beobachtung, dafs durch dieses Salz nicht nur die Ausbeute wesentlich erhöht wird, sondern dafs sich die Bildung der Phtalylessigsäure auch in weit kürzerer Zeit vollzieht als bei Benutzung des Natriumsalzes, wobei in folgender Weise verfahren wird.

30 g Phtalsäureanhydrid werden mit 20 g wasserfreiem Kaliumacetat und 40 ccm Essigsäureanhydrid in einen Kolben gebracht; das Kaliumsalz mufs frisch geschmolzen, noch heifs pulverisiert und sofort in den Kolben eingeschüttet werden, da es äufserst hygroskopisch ist; man wärmt nun das Gefäfs auf dem Wasserbade an und taucht es dann in ein auf 150—160°

---

[1] *B.* 17. 2521. — [2] *B.* 26. 952.

erhaltenes Ölbad. Dabei wird das Gemisch zunächst dünnflüssiger, färbt sich vom Rande aus gelb, violett, dann bräunlich, kocht bald darauf heftig auf, wobei sich die Flüssigkeit mit feinen Krystallblättchen erfüllt, und erstarrt nach Verlauf von 2—3 Minuten zu einem zähen braunen Brei. Nachdem der Kolben im ganzen etwa 10 Minuten vom Beginn des Aufkochens an gerechnet im Ölbade verweilt hat, läfst man abkühlen und fügt 100 ccm heifses Wasser unter Umschütteln allmählich hinzu: es bildet sich ein gelber, körniger Brei, den man warm abfiltriert, mit heifsem Wasser und schliefslich mit Alkohol so lange auswäscht, bis dieser nicht mehr braun gefärbt, sondern völlig farblos abläuft. Das auf dem Filter verbliebene hellgelbe, krystallinische Pulver beträgt 14—15 g, d. h. 47—50 °/$_0$ des angewandten Phtalsäureanhydrids und besteht aus Phtalylessigsäure, welche nur geringe Mengen alkaliunlöslicher Beimengungen enthält. Man kann die Säure durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol reinigen, doch empfiehlt es sich nicht, gröfsere Mengen als 5—10 g auf einmal dieser Reinigung zu unterziehen, da sonst ein grofser Teil der Zersetzung anheimfällt.

Kaliumbisulfat.

Kaliumbisulfat ist auf seine Verwendbarkeit als Kondensationsmittel speziell von Wallach und Wüsten[1] geprüft und als sehr brauchbar befunden worden. Werden z. B. 2 Teile Benzaldehyd, 5 Teile Dimethylanilin und etwa 6 Teile Kaliumbisulfat 4—6 Stunden in einem Kolben auf 120 bis 150° im Paraffinbad (bei Wasserbadtemperatur erfordern die Reaktionen längere Zeit) erhitzt, so hat sich die Bildung der Leukobase des Malachitgrüns

$$C_6H_5-CHO + 2\,C_6H_5.N\langle{}^{CH_3}_{CH_3} = {}^{C_6H_5}_{H}\rangle C\langle{}^{C_6H_4.N\langle{}^{CH_3}_{CH_3}}_{C_6H_4.N\langle{}^{CH_3}_{CH_3}} + H_2O$$

vollständig vollzogen und dieselbe kann aus der Reaktionsmasse leicht in sehr reinem Zustande erhalten werden. Nitrobenzaldehyl reagiert ebenso leicht wie das Bittermandelöl.

Den Monomethyläther des Resorcins erhielten sie durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Mol. Resorcin, 1 Mol. Methylalkohol nebst 1 Mol. Bisulfat auf 180°.

Böttinger[2] kondensierte mit seiner Hilfe Tannin mit Acetessigester und erhielt Mono- und Ditannacetessigester.

Auch für intramolekulare Kondensation ist das Bisulfat sehr geeignet. So erhielt Erlenmeyer[3] aus Glycerinsäure durch Destillation mit diesem Mittel (unter Umlagerung) reiche Ausbeute an Pyrotraubensäure, und Weinsäure lieferte ebenfalls 50—60 °/$_0$ der theoretischen Menge an dieser Pyrosäure

$$\begin{array}{l} CH_2.OH-COOH \\ | \\ CH_2.OH-COOH \end{array} = CO\langle{}^{CH_3}_{COOH} + CO + 2\,H_2O.$$

Danach geht deren Bildung bei Gegenwart von Bisulfat viel glatter von statten, als bei der Destillation der Säure für sich.

---

[1] *B.* 16. 149. — [2] *Ar.* 1891. 440. — [3] *B.* 14. 321.

Bis zum Jahre 1882 fanden in der Tecknik nur Chlorzink und konzentrierte Schwefelsäure als Kondensationsmittel Verwendung, damals kam das Kaliumbisulfat[1] hinzu. Denn dieses bezw. Natrium oder Ammoniumbisulfat sollte manche Kondensation bewirken können, die Schwefelsäure überhaupt nicht oder nur sehr ungenügend ermöglicht. Und zwar erwartete man von vornherein von ihm eine besondere Wirksamkeit 1. bei Kondensationen zwischen Aldehyden und Basen, wie Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Benzaldehydsulfosäure u. s. w. einerseits und andererseits Methylanilin, Dimethylanilin, Diphenylamin u. s. w., 2. bei Kondensationen zwischen Aldehyden und Phenolen, wie Acetaldehyd, Chloral, Acrolein, Benzaldehyd u. s. w. einerseits und andererseits Phenol, α- und β-Naphtol, Resorcin, Orcin u. s. w., sowie den sauren Methyl-, Äthyl-, auch Amyläthern mehratomiger Phenole, also Guajakol $C_6H_4<^{OCH_3}_{OH}$ u. s. f., 3. bei Kondensationen von Alkoholen mit Phenolen zu Phenoläthern.

Die Ausführung gestaltet sich z. B. folgender Art: 21 kg Benzaldehyd werden mit 58 kg α-Naphtol und 54 kg Bisulfat einige Stunden auf 150° erhitzt.

$$C_6H_5-CHO + 2C_{10}H_7.OH = C_6H_5-CH<^{C_{10}H_6.OH}_{C_{10}H_6.OH} + H_2O.$$

Durch die Masse wird dann zur Entfernung etwa nicht verbrauchten Benzaldehyds ein Dampfstrom getrieben, der Rückstand in Alkalien gelöst, filtriert, und das Kondensationsprodukt mit Salzsäure ausgefällt. Die Darstellung der Phenoläther finden wir schon auf Seite 538.

Kaliumcyanid.

Knoevenagel[2] hat gefunden, dafs Benzaldehyd mit Benzylcyanid wie durch Natriumalkoholat auch durch Kaliumcyanid zu α-Phenylzimtsäurenitril kondensiert wird. Ebenso lassen sich die durch Kondensation von Mandelnitril mit Anilin und ähnlichen Aminen dargestellten Amidonitrile leicht, ohne im Einschlufsrohr arbeiten zu müssen, bei 50—60° darstellen, wenn man Cyankalium als Kondensationsmittel benutzt, und zwar verfuhr er z. B. so, dafs er 1 Mol. Benzylcyanid mit 1 Mol. Mandelnitril bei Gegenwart von Cyankalium in alkoholischer Lösung 12—18 Stunden auf 50—60° erwärmte, worauf sich 50% eines Körpers ausschieden, der sich als Dicyandibenzyl erwies

$$C_6H_5.CH_2.CN + C_6H_5.C\begin{cases}OH\\H\\CN\end{cases} = H_2O + \begin{array}{c}C_6H_5.CH.CN\\|\\C_6H_5.CH.CN\end{array}.$$

Smith[3] hat seine Brauchbarkeit für die Kondensation von Aldehyden mit Ketonen ebenfalls genauer untersucht.

Zum Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol kam er so,

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH \\ | & & \| \\ {}^{C_6H_5}_{H}>C & & C.C_6H_5 \\ & HO.C.C_6H_5 & \end{array}$$

[1] *D. R.-P.* 23775. — [2] *B.* 25. 295. — [3] *B.* 26. 66.

dafs er 15 g Benzoin $C_6H_5-CH.OH-CO-C_6H_5$ und 5 g Aceton mit 30 g Alkohol, 1—2 g Wasser und 1 g Cyankalium in einem Einschlufsrohr erhitzte. Das Erhitzen soll 3—4 Stunden dauern und die Temperatur dabei 110° nicht übersteigen. Wenn die Erhitzungsdauer zu lang oder die Temperatur zu hoch war, so tritt Verharzung ein, welche die Reinigung etwas erschwert. Beim Erkalten findet sich das Rohr mit einer Masse langer, weifser Nadeln gefüllt, die von einer gelben Flüssigkeit durchtränkt sind. Beim Öffnen des Rohres ist kein Druck zu bemerken. Der Rohrinhalt wird auf ein Filter gebracht und mit kaltem Alkohol und später Eisessig mehrmals gewaschen. Die zurückgebliebene Substanz kann aus Eisessig umkrystallisiert werden. Sie besteht aus langen, dünnen, weifsen Nadeln, die bei 248° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 4,5 g.

Die Einwirkung ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5 + C_6H_5.COH + C_3H_6O = C_{24}H_{20}O_2 + 2H_2O,$$

wobei eine Spaltung eines Teiles des Benzoins in Benzaldehyd angenommen werden mufs. Spätere Versuche haben diese Annahme bestätigt.

Kaliumhydroxyd.

Häufig im Buche hat Verfasser darauf hingewiesen, dafs die Verarbeitung von Kaliverbindungen oft zu vorteilhafteren Resultaten als die von Natronverbindungen führt. Es wird sich aber wohl kaum ein besseres Beispiel dafür finden als die sich hier anschliefsende Synthese des Indigos

```
      H                     H
      C     NH       NH     C
  HC/   \C/  \      /  \C/   \CH
   |     |    C==C     |     |
  HC\   /C\  /      \  /C\   /CH
      C     CO       CO     C
      H                     H
```

aus Anthranilsäure (deren beste Darstellungsweise nämlich die Oxydation von Phtalimid mit Natriumhypochlorit wir im Kapitel „Oxydation“ finden),

```
      H
      C
  HC/   \C—NH2
   |     |
  HC\   /C—COOH
      C
      H
```

und Glycerin bezw. Akrolein $CH_2=CH-C{<}^{H}_{O}$ mittels der Ätzkalischmelze, welche sich mit Ätznatron wohl überhaupt nicht ausführen läfst, sonst wäre dieses sicher ins Patent miteinbezogen.

Wir finden in diesem Kapitel später bei der Schwefelsäure die höchst merkwürdige Chinolinsynthese nach Skraup mit dem erstaunlichen Verhalten des Glycerins in Gegenwart dieser starken Säure. Etwa 20 Jahre nach dieser

Synthese[1] ist gefunden worden, dafs das Glycerin bei Gegenwart von Ätzalkalien sogar zur Indigosynthese dienen kann. Das Glycerin tritt wohl auch in diesem Falle des Ringschlusses in Form seines aus ihm so leicht sich bildenden Aldehyds, des Akroleins

$$CH_2.OH-CH.OH-CH_2.OH-2H_2O = CH_2=CH-CHO$$

in Wirkung. Welche Rolle ihm, also dem Akrolein, welches sozusagen als ein Aldehyd in statu nascendi zur Wirkung kommt, nach dieser neuen merkwürdigen Synthese noch beim Aufbau weiterer ringförmiger Atomkomplexe beschieden ist, scheint mir ganz unabsehbar. Setzen wir deshalb die drei Verfahren hierher, nach welchen er in jenem patentierten Verfahren bei der Entstehung des Indigomoleküls zur Mitwirkung gebracht wird.

1 Teil Anthranilsäure $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2 & (1) \\ COOH & (2)\end{matrix}$ oder die entsprechende Menge eines anthranilsauren Salzes wird mit 2 Teilen Glycerin und 4 Teilen Ätzkali innig gemischt, die Mischung rasch auf 250—300° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die sich aufblähende Schmelze eine gelbrote bis braunrote Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, und die Oxydation der entstandenen Leukoverbindung zu Indigo erfolgt alsdann in der alkalischen Lösung der Schmelze durch den Sauerstoff der Luft oder in saurer Lösung durch Eisenchlorid oder dergleichen.

Zweitens kann man eine Mischung von 1 Teil anthranilsaurem Kalium mit 3 Teilen trockenem Kaliumglycerat solange auf ca. 270° erhitzen, bis die Gasentwickelung aus der sich aufblähenden Schmelze beendet ist, und diese eine gelbrote Farbe angenommen hat, worauf auch aus ihr die Abscheidung des Indigos in der eben angegebenen Weise erfolgt.

Drittens mischt man 1 Teil anthranilsaures Kalium, 2 Teile Kaliumglycerat, 2 Teile Ätzkali und 4 Teile Ätzkalk gut miteinander, und erhitzt so lange auf 270—290°, bis die Masse hellgelb erscheint. Die Reaktion verläuft ruhig und ohne starkes Aufschäumen. Die Aufarbeitung erfolgt, wie wir soeben bei den reinen Kaliumhydroxydschmelzen angegeben haben.

Während der Drucklegung des Buches ist weiter bekannt geworden, dafs nicht nur Glycerin, sondern Polyhydroxylverbindungen aller Art, welche der Fettreihe angehören, für diese Indigosynthese Verwendung finden können, ja dafs man aus den durch Zusammenschmelzen von Anthranilsäure mit solchen Polyhydroxylverbindungen und Ätzalkalien entstehenden Leukoverbindungen[2] die intermediär entstehenden Zwischenprodukte abzuscheiden vermag. Zu diesem Zwecke läfst man Anthranilsäure, Polyhydroxylverbindungen der Fettreihe und Ätzalkalien bei Temperaturen aufeinander wirken, bei denen bereits unter Gasentwickelung eine chemische Reaktion eintritt, aber sich noch keine Indigoleukokörper bilden. Die Abscheidung ist für die Indigofabrikation von Bedeutung, weil dadurch Nebenprodukte entfernt werden, welche späterhin den glatten Verlauf des Prozesses hindern könnten. Zudem gestattet sie die Überführung dieser Zwischenprodukte in Indigo bezw. Leukokörper auch noch durch andere Mittel als Ätzalkali zu bewirken, z. B. durch Essigsäureanhydrid. Diese Zwischenprodukte haben chemisch den Charakter von Amidosäuren, welche in Alkalien wie Säuren löslich sind, und aus der alkalischen Lösung

---

[1] *D. R.-P.* 105569 (1898). — [2] *D. R.-P.* 109319 (1899).

durch vorsichtige Neutralisation und eventuelles Eindampfen gewonnen werden können. Bei Verwendung von Glycerin oder Mannit besteht das Reaktionsprodukt wesentlich aus Phenylglycin-o-karbonsäure

$$C_6H_4\begin{cases}COOK\\NH_2\end{cases} + C_3H_8O_3 + 3KOH$$

$$= C_6H_4\begin{cases}COOK\\NH-CH_2-COOK\end{cases} + K_2CO_3 + H_2O + 8H.$$

Man mischt z. B. 1 kg Anthranilsäure mit 2,5 kg festem Ätzkali und erhitzt in einem Rührkessel auf etwa 150°. Zu dieser heifsen Mischung läfst man 2 kg Glycerin langsam fliefsen und erhitzt noch ca. 1 Stunde auf etwa 220°. Während dieses Erhitzens findet eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff statt. Die erkaltete Masse wird in etwa 15 Liter Wasser gelöst und durch genaues Neutralisieren die entstandene Amidosäure ausgefällt, welche sich also nach dem Umkrystallisieren als Phenylglycin-o-karbonsäure erweist.

Weiter kann man ein Gemisch von 137 kg Anthranilsäure mit 165 kg gereinigter und gut getrockneter Cellulose und 225 kg festem gepulvertem Ätzkali in einem Rührkessel langsam auf ca. 250° aufheizen, und etwa eine Stunde bei dieser Temperatur halten. Die erkaltete dunkelbraune Schmelze wird in Wasser gelöst, filtriert, und aus dem Filtrat durch genaues Neutralisieren mit einer Mineralsäure ebenfalls die Phenylglycin-o-karbonsäure ausgefällt.

(Die Amidosäure wird dann mit Sodalösung neutralisiert und die Mischung zur Trockne gedampft. Vom erhaltenen Natriumsalz wird 1 Teil in 3 bis 5 Teile kochendes Essigsäureanhydrid, dem eventuell noch Natriumacetat beigefügt werden kann, allmählich eingetragen. Nach vollendeter Reaktion wird das Essigsäureanhydrid abdestilliert, der Rückstand durch Kochen mit alkalischer Flüssigkeit verseift, mit Wasser verdünnt, und aus der Lösung durch Oxydation mit Luft der Indigo abgeschieden.)

In den Laboratorien hat bisher fast nur Kalilauge und nicht festes Ätzkali als Kondensationsmittel Verwendung gefunden, was sich aber gewifs jetzt allmählich ändern wird.

Heintz[1] hat wohl zuerst genauere Versuche über Kondensation mit ihrer Hilfe angestellt. Er fand, dafs reines Aceton von ihr nicht beeinflufst wird, unreines dagegen Polyaceton liefert; Arbeiten, die heute zu sehr überholt sind, um näheres Interesse zu bieten.

Japp und Streatfield[2] fanden dann in der Kalilauge ein sehr viel bequemeres Mittel, als in dem von ihnen zuerst verwendeten Ammoniak (siehe dort), um zum Phenanthroxylenacetessigester zu gelangen. 100 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon wurden mit 90 g Acetessigester zusammengebracht, dazu 150 ccm 16 prozentiger Kalilauge gegeben und das Ganze

---

[1] *Ann.* 169. 117. — [2] *B.* 16. 276.

schwach erwärmt. Unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und Farbumschlag tritt die Reaktion ein. Ausbeute sehr gut.

In Gegenwart von Kalilauge kondensierten auch THIELE und SCHLEUSSNER[1] Semikarbazid mit Cyan zu Dicyansemikarbazid.

Dazu werden 50 g salzsaures Semikarbazid in 250 ccm Wasser gelöst, stark abgekühlt, und mit etwas mehr als der berechneten Menge Ätzkali, nämlich 26 g, versetzt. In die alkalische Lösung wird ein nicht zu schneller Strom von Cyangas unter starkem Rühren der Flüssigkeit eingeleitet. Die Flüssigkeit verändert sich anfangs nicht. Nach einiger Zeit trübt sie sich aber unter Abscheidung eines weifsen, ziemlich kompakten Niederschlages. Von Zeit zu Zeit wird die Lösung auf ihre Reaktion geprüft, und eventuell durch Zusatz von wenig Ätzkali wieder alkalisch gemacht. Wenn kein Gas mehr absorbiert wird, wird das Einleiten unterbrochen, der Niederschlag nach einer Viertelstunde abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen, und aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 50—70 % der Theorie.

Auch sehr geringe Mengen Kalilauge scheinen, ähnlich wie Ammoniak, öfters genügend, um Kondensation zu bewirken. Als VOGTHERR[2] molekulare Mengen Amidodimethylanilin und Benzil in alkoholischer Lösung zusammenbrachte, trat keine Einwirkung ein. Wenige Tropfen Kalilauge bewirkten aber sofort die Abscheidung dunkelroter Krystalle in fast quantitativer Menge. Es hatte sich der Körper $C_{22}H_{20}N_2O$ gebildet, also 1 Mol. Base mit dem Benzil kondensiert.

$$\begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ C_6H_5-CO \end{matrix} + H_2N-C_6H_4-N\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ C_6H_5-C{=}N-C_6H_4-N{<}^{CH_3}_{CH_3} \end{matrix} + H_2O.$$

FOSSEK[3] kam mit alkoholischer Kalilauge vom Isobutyraldehyd zum Diisopropylglykol.

WERNER[4] erhielt aus Succinimid, Benzylchlorid und alkoholischer Kalilauge Succinbenzylimid

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}{>}NH + C_6H_5-CH_2Cl = \begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}{>}N-CH_2-C_6H_5 + HCl.$$

Kaliumkarbonat.

Das Kaliumkarbonat als Hilfsmittel beim Acylieren ist uns von Seite 226 her bekannt. CLAISEN, dem wir die Kenntnis seiner Brauchbarkeit für diesen Zweck verdanken, hat aber gleich gezeigt, dafs es auch die Kondensation sonstiger Körper, die unter Salzsäureaustritt sich vereinigen, in vorzüglichster Weise auszuführen gestatten. Als Beispiele führt er an:

1. Anilin und Chlorkohlensäureester. Die Umsetzung von 18 g Anilin mit 22 g Chlorkohlensäureester wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie wir sie von Seite 226 her kennen, und ergab 25 g Phenylkarbaminsäureester vom Schmelzpunkt 52°.

$$CO{<}^{Cl}_{O.C_2H_5} + C_6H_5.NH_2 = CO{<}^{HN.C_6H_5}_{O.C_2H_5} + HCl.$$

[1] *Ann.* 295. 163. — [2] *B.* 25. 635. — [3] *M. Ch.* 4. 664. — [4] *J. Ch.* 55. 629.

2. Phenol und Benzoylchlorid. Angewandt 19 g Phenol in benzolischer Lösung, 42 g Kaliumkarbonat und 28 g Benzoylchlorid. Erhalten 31 g Phenylbenzoat vom Siedepunkt 307—310°.

$$C_6H_5.OH + C_6H_5-CO.Cl = C_6H_5-OOC-C_6H_5 + HCl.$$

3. Phenol und Chlorkohlensäureester. Angewandt 19 g Phenol in 100 g Äther, 42 g Kaliumkarbonat und 22 g Chlorkohlensäureester. Erhalten 24 g Phenylkolensäureäthylester vom Siedepunkt 222—230°.

$$CO{<}^{Cl}_{O.C_2H_5} + C_6H_5.OH = CO{<}^{O.C_6H_5}_{O.C_2H_5} + HCl.$$

Die Menge des Kaliumkarbonats ist also im Anschlufs an die früher gegebene Gleichung so zu berechnen, dafs es während des Prozesses in Kaliumbikarbonat übergeht.

Für Kondensationen, bei denen so empfindliche Verbindungen, wie es aliphatische Nitrokörper sind, in Betracht kommen wird Kaliumkarbonat, falls es überhaupt im beabsichtigten Fall genügend kondensierend zu wirken vermag, der vorangehend besprochenen Kalilauge durchaus vorzuziehen sein. So findet nach Henry,[1] wenn man zu einem äquimolekularen Gemenge von Nitromethan und Acetaldehyd ein wenig Ätzkali fügt, eine sehr heftige Einwirkung statt, und nach der Gleichung

$$CH_3-CHO + CH_3.NO_2 = CH_3-CH(OH)-CH_2.NO_2$$

entsteht durch aldolartige Bindung der Nitroisopropylalkohol. Nimmt man jedoch an Stelle von Kalilauge eine Lösung von Kaliumkarbonat, so geht die Reaktion weit ruhiger vor sich, und man erhält eine bessere Ausbeute an dem unter 30 mm Druck bei 112° siedenden Alkohol.

Als Henry[2] Nitromethan und käufliche Formaldehydlösung im Verhältnis von 3 Mol. zu 1 Mol. mischte und eine kleine Quantität Kaliumbikarbonat zufügte, fand äufserst lebhafte Reaktion statt nach der Gleichung

$$H_3C-NO_2 + 3\,CH_2O = NO_2-C\equiv(CH_2.OH)_3.$$

Das Nitroisobutylglycerin, welches hierbei in theoretischer Ausbeute entsteht, krystallisiert in farblosen Prismen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Äther. Nitroäthan reagiert in analoger und ebenso glatter Weise wie das niedere Homologe nach der Gleichung:

$$CH_3-CH_2-NO_2 + 2\,CH_2O = NO_2-C{<}^{(CH_2.OH)_2}_{CH_3}.$$

Das dabei entstehende Nitroisobutylglykol ähnelt der vorigen Verbindung. Sekundäres Nitropropan reagiert weniger lebhaft mit Formaldehyd als die beiden niederen Homologen, und zwar wirken hier gleiche Moleküle aufeinander unter Bildung von tertiärem Nitroisobutylalkohol $NO_2-C{<}^{(CH_3)_2}_{CH_2.OH}$: weifse Nadeln, die weniger leicht löslich in Wasser, leichter löslich in Äther sind, als die beiden vorigen Verbindungen. Es reagieren, wie man sieht, eben so viele Moleküle Formaldehyd, wie Wasserstoffatome in direkter Bindung mit dem Kohlenstoffatom stehen, welches die Nitrogruppe trägt.

---

[1] *Cr.* 120. 1265. — [2] *B.* 28. R. 774.

Kalkmilch.

Mit Kalkmilch polimerisierte Löw Formaldehyd CH_2O zu einem Zucker zur Formose $C_6H_{12}O_6$, indem er eine 3,5—4 prozentige Lösung des Aldehyds mit etwas überschüssiger Kalkmilch unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde stehen liefs und dann filtrierte. Nach 5—6 Tagen ist die Reduktionsfähigkeit der Flüssigkeit gegen Fehlingsche Lösung sehr intensiv geworden. Jetzt wird mit Oxalsäure neutralisiert, das eingeengte Filtrat läfst auf Alkoholzusatz ameisensauren Kalk fallen, und das Filtrat von diesem scheidet, zur Sirupsdicke eingedampft, auf Zusatz von viel Alkohol und Äther den durch die Kondensation entstandenen Zucker als zähe Masse ab.

Zur Methose $C_6H_{12}O_6$ kam er[1] nach weiterer Ausbildung des Verfahrens folgender Art:

Zu 4 Liter Wasser wurden 40 g Formaldehyd in Lösung von bekanntem Gehalt, 0,5 g Magnesia und eine geringe Menge Magnesiumsulfat (2—3 g) gesetzt. Diese Lösung wurde in einer fast ganz damit erfüllten Flasche mit 350—400 g granuliertem Blei, von dessen teilweisem Übergang in Bleihydroxyd er sich günstige Wirkungen versprach, in einem grofsen Wasserbade auf ca. 60° so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe (etwa 20 ccm) beim Kochen keinen stechenden Geruch von Formaldehyd mehr wahrnehmen liefs, was nach ca. 12 Stunden der Fall ist.

Die Flüssigkeit läfst sich bei etwa 50° bis zu fast ganz farblosem Sirup verdunsten. Dieser wird zunächst mit 80 prozentigem Alkohol ausgekocht, die erkaltete Lösung mit etwas Äther versetzt, um den Rest von Magnesiumsulfat abzuscheiden und dann mit mehr Äther unter Zusatz von Ligroin die Hauptmasse des Zuckers ausgefällt.

Sie wird mit heifsem absolutem Alkohol behandelt, wobei in der Regel noch etwas ungelöst bleibt und wieder mit Äther ausgefällt. Wird dann dieser ausgefällte Sirup mit Wasser gelöst und durch Verdunsten der Alkohol entfernt, so hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbter, intensiv und rein süfs schmeckender Sirup, welcher Fehlings Lösung höchst energisch reduziert, von Brom schwerer angegriffen wird als Dextrose, mit Salzsäure erwärmt viel Huminsubstanz abscheidet, mit Alkalien bald gelbbraune Farbe annimmt und überhaupt die wichtigsten Charaktere von Zuckerarten zeigt.

Der auf das sechs- bis achtfache Volum verdünnte Sirup kommt mit etwas frischer Bierhefe versetzt bald in lebhafte Gärung.

Tollens und Wigand[2] kamen bei der Einwirkung von Kalk auf ein Gemisch von Formaldehyd und Acetaldehyd zum Penta-Erythrit, einem vierwertigen synthetischen Alkohol.

Magnesiumchlorid.

Mazzara[3] erhielt Propyl-m-kresol $C_6H_3 \begin{cases} C_3H_7 \\ CH_3 \\ OH \end{cases}$ durch Erhitzen von 10 g m-Kresol, 7 g Propylalkohol und 25 g wasserfreiem Magnesiumchlorid im

[1] *B.* 22. 475. — [2] *Ann.* 265. 317. — [3] *J. B.* 1882. 710.

Einschlufsrohr auf 200—210° während 8—10 Stunden. Das zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschene Produkt wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Das Destillat gab an verdünnte Kalilauge den neuen Körper als Phenol ab, während etwas gleichzeitig gebildeter Propylester $C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\O.C_3H_7\end{cases}$ ungelöst blieb, und so vom Hauptprodukt getrennt wurde. Das Verfahren hat ihm auch zur Darstellung anderer homologer Phenole gedient.

Kupfer.

Kupfer vermag namentlich durch Herausnahme von Schwefel sowie auch der Halogene aus Verbindungen den Zusammentritt der Reste zu veranlassen. Man verwendet es in fein verteiltem Zustande; wahrscheinlich wird sich das nach GATTERMANN (Seite 359) dargestellte, nachdem es im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom getrocknet ist, besonders brauchbar erweisen.

Mit feinverteiltem Kupfer hat BERTHELOT[1] die schon erwähnte berühmte Synthese des Methans aus anorganischem Material, nämlich aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, indem er diese zusammen über das glühende Metall leitete, ausgeführt.

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

RIS[2] erhitzte ein inniges Gemenge von 1 Teil Thio-β-Dinaphtylamin mit 2 Teilen unmittelbar vorher im Gasstrom schwach geglühten Kupferpulvers in einer Retorte unter Durchleiten von Kohlensäure. Sehr bald trat Schwärzung des Metalls ein, und schliefslich destillierte β-Dinaphtylkarbazol in einer Ausbeute von etwa 50% über.

$$C_{10}H_6{<}{}^{NH}_{S}{>}C_{10}H_6 + Cu = C_{10}H_6\!\!\underset{\diagdown NH \diagup}{—\!—\!—}\!\!C_{10}H_6 + CuS.$$

INCE[3] führte β-Jodpropionsäure durch Erhitzen mit feinverteiltem Kupfer auf 160°

$$2CH_2J—CH_2—COOH + 2Cu = \begin{array}{l}CH_2—CH_2—COOH\\ | \\ CH_2—CH_2—COOH\end{array} + 2CuJ$$

in Adipinsäure über.

Als aber GILL[4] mit Hilfe von feinverteiltem Kupfer Chlorbenzalchlorid in Dichlorstilben überführen wollte, war die Ausbeute so schlecht, dafs er sich nach einem besser wirkenden Metall umsah. Er fand dieses im Silber; siehe deshalb dort.

Kupferchlorür.

Bei den Aluminiumchloridsynthesen fanden wir jene glänzende Erweiterung derselben nach GATTERMANN, die durch gleichzeitige Anwendung von Kupfer-

[1] *Ann. Ch. Ph.* 3. 53. 69. — [2] *B.* 19. 2243. — [3] *J. Ch.* 1. 157.
[4] *B.* 26. 651.

chlorür erreicht wird. Sie gestattet also z. B. die Wirkung des nicht existenzfähigen Ameisensäurechlorids zu erreichen, indem man in des Kupferchlorürs Gegenwart Kohlenoxydgas und salzsaures Gas durch das Reaktionsgemisch leitet:

$$CO + HCl \text{ in ihrer Wirksamkeit gleich } H—COCl.$$

Dieses führte ihn dann weiter zu einer direkten Synthese aromatischer Aldehyde, wie wir gesehen haben. Wir haben an jener Stelle die Art des Arbeitens, wie sie in einem Patent niedergelegt ist, wiedergegeben. Hier lassen wir auch eine der wissenschaftlichen Litteratur entnommene Beschreibung der Arbeitsmethode folgen. Die Idee Kupferchlorür als Kondensationsmittel für Körper, die in seiner Gegenwart nur in statu nascendi existenzfähig sein können, auf diesem Wege an Reaktionen teilnehmen zu lassen, kann vielleicht noch sehr merkwürdige Erweiterungen nach den verschiedensten Richtungen hin erfahren. Man braucht sich ja durchaus nicht auf Kupferchlorür zu beschränken. Haben wir doch eben beim Kupfer selbst gesehen, dafs man für pyrogene Versuche z. B. Methan in statu nascendi zur Verfügung haben kann.

Um p-Tolylaldehyd aus Toluol darzustellen, leiten Gattermann und Koch[1] in eine Mischung von 30 g Toluol, 45 g fein pulverisiertem, frisch dargestelltem Aluminiumchlorid und 4 g reinem Kupferchlorür bei einer Temperatur von 20—25° unter gutem Umrühren einen Strom von Kohlenoxyd und Salzsäure durch ein Gabelrohr ein. Sie entnehmen das Kohlenoxyd einem zehn Liter fassenden Gasometer, dessen Inhalt im Laufe von

$$C_6H_6 + Cl.HCO = C_6H_5.CHO + HCl$$

ca. 3 Stunden durch das Reaktionsgemisch geschickt wird, wobei ca. 3 Liter Kohlenoxyd absorbiert werden. Das entweichende Gas wird in einem zweiten Gasometer aufgefangen und nochmals im Laufe von ca. 3 Stunden durch das Reaktionsgemisch geleitet, wobei noch ca. 1—2 Liter aufgenommen werden. Den Salzsäurestrom entwickeln sie aus einem Kippschen Apparat, der mit geschmolzenem Salmiak und konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist, und regulieren ihn so, dafs er etwa die Hälfte der Intensität des Kohlenoxydstromes besitzt. Siehe aber Seite 377. Die Reaktion führt man zweckmäfsig in einer weithalsigen Fleischextraktbüchse aus, welche mit einem dreifach durchbohrten Korke versehen ist. Durch die mittlere Bohrung führt der Rührer (Schaufelrad aus Glas), während in den seitlichen Öffnungen Einleitungs- und Ableitungsrohr sich befinden. Das zähflüssige dunkle Reaktionsprodukt wird hernach in einem geräumigen Kolben auf zerkleinertes Eis gegossen, wobei unter lebhafter Wärmeentwickelung die Aluminiumchloriddoppelverbindungen zersetzt werden und eine leichtbewegliche Ölschicht sich abscheidet. Darauf treibt man den entstandenen Aldehyd sowie unverändertes Toluol mit Wasserdämpfen über. Im Destillationskolben darf bei gut geleiteter Reaktion nur eine sehr kleine Menge eines harzigen Zersetzungsproduktes zurückbleiben. Das Destillat — Öl und wässerige Flüssigkeit — wird hierauf längere Zeit mit Natriumbisulfit geschüttelt und das ungelöst gebliebene Toluol (ca. 8 g) im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Sollte sich die Bisulfitverbindung des Aldehyds in fester Form

[1] *B.* 30. 1622.

abscheiden, so fügt man so lange Wasser hinzu, bis sie gelöst ist. Die zuvor filtrierte wässerige Lösung wird dann so lange mit entwässerter Soda versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagiert, worauf man den reinen Aldehyd wiederum mit Wasserdampf übertreibt. Man nimmt ihn schliefslich mit Äther auf und gewinnt so nach dem Verdampfen des letzteren ca. 20—22 g vollkommen reinen Tolylaldehyd, welcher sich als die Paraverbindung erweist, da bei der Oxydation ausschliefslich p-Toluylsäure erhalten wird.

Natrium.

Manche Kondensationen, die mit trockenem Natriumäthylat (siehe weiterhin) ausführbar sind, können mit noch besserem Erfolge durch metallisches Natrium[1] bewirkt werden. So kommt man auf diesem Wege vom Aceton und Essigester ausgehend

$$CH_3.COO.C_2H_5 + CH_3.CO.CH_3 + Na = CH_3.CO.CHNa.CO.CH_3 + C_2H_5.OH + H$$

folgender Art zum Acetylaceton.

Ein Gemenge von 1 Mol. Aceton und 3—4 Mol. Essigester wird gut gekühlt und darauf die dem Aceton äquivalente Menge von Natrium in Form von feinem Draht zugefügt. Diese Mischung wird zunächst in der Kälte und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der gröfste Teil des Natriums verschwunden ist. Zur Vollendung der Reaktion wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendigter Reaktion fügt man Eiswasser hinzu, und trennt die alkalische wässerige Lösung von dem aufschwimmenden Essigester. Die Isolierung des Acetylacetons kann leicht durch das Kupfersalz des Diketons bewirkt werden (siehe bei den Kupfersalzen Seite 471).

Weit genauere Angaben über die Darstellung des Acetylacetons auf diesem Wege hat aber CLAISEN[2] gemacht. Zur Darstellung von 1,3 Diketonen dient ihm Natrium in folgender Weise. Je 100 g Natrium werden in Stücken abgewogen und als Draht oder dünnes Band in einen 4—5 Liter fassenden Kolben gepresst, in welchen man vorher, um die Oxydation des Metalls zu verhindern, etwa 30—50 ccm trockenen Äther eingefüllt hat. Der Kolben wird mit einem Rückflufskühler verbunden, gut gekühlt und mit 900 ccm Essigester beschickt, der vorher bereits gekühlt war, und möglichst alkoholfrei sein soll. Unter fortdauernder Abkühlung mit einem Kältegemisch giebt man nach und nach 314 ccm Aceton hinzu, indem man nach jedem Zusatz gut umschüttelt und mit dem Zugeben von neuem Aceton wartet, bis die ziemlich heftige Einwirkung vorüber ist.

$$CH_3{-}COO.C_2H_5 + CH_3{-}CO{-}CH_3 = CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + C_2H_5.OH.$$

Zu langsames Zufügen ist nicht vorteilhaft, weil sonst das Natrium Zeit findet, eine nicht unbeträchtliche Menge des Essigesters in Natriumacetessigester zu verwandeln. Nach beendigtem Eintragen wird der Kolben noch einige Zeit in Eiswasser und dann 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Durch Zufügen von $1^1/_2$ Liter Eiswasser löst man hierauf

---

[1] *D. R.-P.* 49542. — [2] *Ann.* 277. 169.

das Natriumacetylaceton auf, trennt die gelbe wässerige Schicht von dem aufschwimmenden Essigester, und säuert sofort eben mit Essigsäure an, worauf man das Diketon zur Reinigung ins Kupfersalz überführt, worüber wir das Nähere also bei den Kupfersalzen finden.

Folgender Art kommt man mittels Natrium zum Zimtsäureester, ohne erst die Zimtsäure darzustellen.[1] Man fügt zu alkoholfreiem Essigester (etwa 5—6 Mol.), der in Eiswasser gekühlt wird, 1 Atom feingeschnittenes Natrium. Alsdann läfst man Benzaldehyd allmählich hinzufliefsen, aber so dafs die Reaktion nie zu lebhaft wird.

$$C_6H_5-CHO + CH_3-COO.C_2H_5 = C_6H_5-CH=CH-COO.C_2H_5 + H_2O.$$

Durch Verdünnen mit Wasser scheidet man den Ester ab, den man mit Chlorcalcium trocknet und rektifiziert.

Im allgemeinen verfährt man somit etwa derart, dafs man die beiden Ausgangsmaterialien mit trockenem Äther, Benzol, Toluol übergiefst und nun das $1^1/_2$fache der berechneten Menge Natrium in sauberen dünnen Scheiben einträgt. Man arbeitet am Rückflufskühler und kühlt den Kolben auch während des Eintragens. Wegen der Heftigkeit, mit der die Reaktion öfters beim nachherigen Anwärmen vor sich geht, ist es besser, sie sich durch längeres Stehen in der Kälte vollziehen zu lassen. Die Ausbeuten erreichen dann 50—75 % der theoretisch möglichen Menge.

Für Kondensationszwecke zuerst, und zwar zur Reaktion auf halogenisierte Körper hat Würtz[2] das Natrium verwendet, indem er mit seiner Hilfe vom Isobutyljodid zum Diisobutyl

$$2\,{}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH-CH_2J + 2\,Na = {}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH-CH_2-CH_2-CH{<}^{CH_3}_{CH_3} + 2\,NaJ$$

kam. Kalium vermag wegen allzu heftiger Einwirkung das Natrium hier nicht zu vertreten. Allgemeine Bedeutung erlangte diese Synthese aber erst durch Fittig,[3] welcher auf diesem Wege verschiedene Reste aneinanderhängte und so z. B. die Homologen des Benzols aufbaute.

$$C_6H_5J + JCH_3 + Na_2 = C_6H_5-CH_3 + 2\,NaJ.$$

Als er und Tollens[4] Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Jodmethyl, welches sie der geringeren Flüchtigkeit halber dem Brommethyl vorzogen, einwirken liefsen, waren die Resultate wenig erfreuliche. Nachdem sie aber das Gemisch mit trockenem alkoholfreiem Äther, und zwar zu gleichen Teilen verdünnt hatten, wirkte das Natrium weit lebhafter ein, und der freiwilligen Erwärmung halber wurde das Gefäfs in kaltes Wasser gestellt. Nach mehreren Stunden destillierten sie ab. Das Destillat enthielt kein Benzol, und nur äufserst geringe Mengen von Diphenyl. Durch Fraktionieren erhielten sie sodann das reine Toluol. In gleicher Weise stellten sie Äthylbenzol und Amylbenzol dar.

Diese Synthese läfst sich durchführen, gleichgültig ob sich das Haloid im Kern oder in der Seitenkette befindet.

---

[1] *D. R.-P.* 53671. — [2] *Ann.* 96. 365. — [3] *Ann.* 149. 342.
[4] *Ann.* 131. 305.

Natriumamalgam.

Würtz[1] bediente sich auch des Natriumamalgams und zwar speziell zur Synthese von Karbonsäureestern. Er erhitzte z. B. 90 g Brombenzol mit 60 g Chlorkohlensäureester und 3,5 kg 1 prozentigen Amalgams mehrere Tage lang am Rückflufskühler im Kochsalzbade auf 110°. Nach dieser Zeit gofs er das Quecksilber von der festgewordenen Salzmasse ab, extrahierte diese mit Äther und erhielt aus diesem durch fraktionierte Destillation nach der Gleichung

$$C_6H_5Br + CO{<}^{O.C_2H_5}_{Cl} + Na_2 = C_6H_5{-}COO{-}C_2H_5 + NaBr + NaCl$$

Benzoesäureester.

Kampferaldehyd[2] erhält man am besten, wenn man Natrium (1 Atom) zunächst in einer Lösung von Kampfer (1 Mol.) in Toluol durch Erwärmen auflöst und dann unter Abkühlung 1 Mol. Ameisensäureester zufügt. Nach längerem Stehen wird in Eiswasser gegossen und die alkoholische Lösung, welche den Kampferaldehyd jetzt in Form seines Natriumsalzes enthält, von dem aufschwimmenden Toluol getrennt. Die alkalische Lösung der salzartigen Verbindung wird mit Essigsäure angesäuert und der ölig ausgeschiedene Aldehyd mit Äther aufgenommen, aus dem er krystallisiert.

$$C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix} + H{-}COO.C_2H_5 = C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH{-}CHO\\ |\\ CO\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Natriumacetat.

Seite 581 wiesen wir bereits darauf hin, dafs Natriumacetat vielen zu kondensierenden Mischungen, bei denen die Kuppelung der Ausgangsmaterialien unter Austritt von Salzsäure vor sich geht, nur zu dem Zweck zugesetzt wird, um an die Stelle der Mineralsäure in das Gemisch die schwächere Essigsäure zu bringen. Nachdem wir hier noch zwei solche Fälle kennen gelernt haben, wollen wir es dann auch in seiner Wirkung als Kondensationsmittel an sich betrachten. Man vermag z. B. in seiner Gegenwart Chlordinitrobenzol (1:2:4) mit Diamidophenol (1 : 2 : 4) zu einem Oxyamidodinitrodiphenylamin zu kondensieren

$$C_6H_3{<}\begin{matrix}Cl\ (1)\\ NO_2\ (2)\\ NO_2\ (4)\end{matrix} + C_6H_3{<}\begin{matrix}OH\ (1)\\ NH_2\ (2)\\ NH_2\ (4)\end{matrix} = C_6H_3{<}\begin{matrix}{-}NH{-}\\ NO_2 \quad HO\\ NO_2 \quad H_2N\end{matrix}{>}C_6H_3 + HCl.$$

Dazu wird eine Lösung von 25 kg Chlordinitrobenzol[3] in Alkohol mit 20 kg salzsaurem Diamidophenol und 50 kg krystallisiertem Natriumacetat versetzt und einige Stunden am Rückflufskühler in leichtem Sieden erhalten. Man filtriert heifs vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und läfst abkühlen, wobei sich das Kondensationsprodukt krystallinisch abscheidet.

Setzt man Chlordinitrobenzol mit Nitro-p-Phenylendiamin um, indem man z. B. 31 Teile ($^1/_5$ Mol.) des letzteren in 240 Teilen Alkohol löst, und dazu

---

[1] *Ann. Suppl.* 7. 125. — [2] *D. R.-P.* 49165 und 49542. — [3] *D. R.-P.* 107971.

44 Teile des ersteren in 150 Teilen Alkohol gelöst, sowie 20 Teile Natriumacetat und 40 Teile Wasser giebt, und zum Sieden erhitzt, so erstarrt nach einiger Zeit die ganze Masse.

$$C_6H_3(Cl)^{1}(NO_2)_2^{2,4} + C_6H_3(NH_2)_2^{1,4}(NO_2)^{3} = NH{<}^{C_6H_3(NO_2)_2}_{C_6H_3(NO_2)(NH_2)} + HCl.$$

Doch erhitzt man zur Vollendung der Reaktion noch eine halbe Stunde, worauf man nach dem Erkalten das gebildete Trinitro-p-amidodiphenylamin[1] absaugt.

Wasserfreies Natriumacetat, welches zu Kondensationen Verwendung finden soll, erhält man durch Schmelzen des wasserhaltigen in einer Platin- oder Nickelschale. Zuerst entweicht das Wasser, wobei allmählich der Rückstand ganz dick wird, der schliefslich zu einer klaren Flüssigkeit von wasserfreiem Natriumacetat zusammenschmilzt, den man nach dem Erstarren pulvert. Das wasserfreie Natriumacetat kann als solches zu Kondensationen Verwendung finden, die aber bis jetzt kein grofses Interesse bieten. Seinen bisher nicht übertroffenen Wert hat es in Form der „Perkinschen Synthese", bei der es jedoch manchmal besser durch Kaliumacetat zu ersetzen sein mag.

Betrachten wir einige Anwendungen von ihm als Kondensationsmittel ohne Zugabe eines Säureanhydrids.

Gräbe und Guye[2] mischten 10 Teile Phtalid, 17—20 Teile Phtalsäureanhydrid und 5 Teile Natriumacetat und erhitzten 10 Stunden auf 260—265°. Die Schmelze hinterliefs nach dem Auskochen mit Wasser und wenig Alkohol krystallinisches Diphtalyl in einer Ausbeute von 55 %.

$$C_6H_4{<}^{CH_2}_{CO}{>}O + O{<}^{OC}_{OC}{>}H_4C_6 = C_6H_4{<}^{C}_{OC}{>}O\;O{<}^{C}_{OC}{>}H_4C_6 + H_2O.$$

Ruhemann[3] schmolz Paratolylessigsäure mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Phtalsäureanhydrid und $\frac{1}{50}$ Gewichtsteil Natriumacetat in einem Kölbchen zusammen. An der Stärke der aus diesem entweichenden Kohlensäure und des Wasserdampfes konnte er den Verlauf der Reaktion verfolgen: es hatte sich p-Xylalphtalid gebildet,

$$C_8H_4O_3 + C_9H_{10}O_2 = C_{16}H_{12}O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Ausbeute 75 % der Theorie.

Gabriels[4] Versuche hinsichtlich der Kondensation zwischen Phtalsäureanhydrid und Acetessigester mit Natriumacetat ergaben, dafs bei Einwirkung dieser Körper aufeinander sich sehr komplizierte Derivate bilden.

Wir gehen nunmehr zur Perkinschen Synthese über. Diese besteht in der Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf Aldehyde der aromatischen Reihe

---

[1] *D. R.-P.* 110360. — [2] *Ann.* 233. 241. — [3] *B.* 24. 3965.
[4] *B.* 17. 1389.

in Gegenwart des entsprechenden Natriumsalzes, als welches besonders viel Natriumacetat dient.

Nach PERKIN[1] erhält man Zimtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd (2 Teile), Natriumacetat (1 Teil) und Essigsäureanhydrid (3 Teile). Nach TIEMANN und HERZFELD[2] werden 3 Teile Benzaldehyd, 3 Teile gepulvertes Natriumacetat und 10 Teile Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 8 Stunden im Sieden erhalten. Aus der erkalteten Masse scheidet sich beim Digerieren mit Wasser ein schweres, allmählich fest werdendes Öl aus, welches in Äther gelöst wird.

Der ätherischen Lösung entzieht man durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung etwaigen Benzaldehyd, mit Natriumkarbonatlösung die Zimtsäure. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt diese alsdann aus der Lösung des zimtsauren Natriums aus:

$$C_6H_5-C{<}^{H}_{O} + {CH_3-CO \atop CH_3-CO}{>}O = C_6H_5-CH{=}CH-COOH + CH_3-COOH.$$

Über die Theorie des Verfahrens gehen die Meinungen auseinander.

Nach FITTIG[3] verbinden sich erst der Aldehyd und das Natriumsalz, worauf das Essigsäureanhydrid wasserentziehend wirkt, wie folgende Gleichungen wiedergeben:

$$C_6H_5-C{<}^{H}_{O} + CH_3-COONa = C_6H_5-CH.OH-CH_2-COONa$$

$$C_6H_5-CH.OH-CH_2-COONa = C_6H_5-CH{=}CH-COONa + H_2O.$$

Mittels der PERKINschen Synthese erhält man Kumarin[4] (Kumarsäureanhydrid) durch Kochen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

$$C_6H_4\begin{matrix}-OH\\ \\-CHO\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3-CO\\ \\CH_3-CO\end{matrix}{>}O = C_6H_4\begin{matrix}-O-CO\\ \quad\;\;|\\-CH{=}CH\end{matrix} + CH_3-COOH + H_2O.$$

Nimmt man an Stelle von o-Oxybenzaldehyd den p-Oxybenzaldehyd, so wird man statt zum Parakumarsäureanhydrid zur Parakumarsäure kommen; denn nur Orthoverbindungen liefern doch derartige innere Anhydride.

$$HO-C_6H_4-CHO + \begin{matrix}CH_3-CO\\ \\CH_3-CO\end{matrix}{>}O$$

$$= HO-C_6H_4-CH{=}CH-COOH + CH_3-COOH.$$

Diese Kondensation bewirkten TIEMANN und HERZFELD[5] in der Weise, daſs 8 Teile des Natriumsalzes des Paraoxybenzaldehyds mit 5 Teilen entwässertem essigsaurem Natrium und 20 Teilen Essigsäureanhydrid einige

[1] *J. B.* 1877. 789. — [2] *B.* 10. 68. — [3] *B.* 14. 1826. — [4] *B.* 8. 1599.
[5] *B.* 10. 65.

Stunden am Rückflufskühler erwärmt wurden. Durch Behandeln mit Wasser gelangten sie zur Acetylparakumarsäure, die durch Erwärmen mit Kalilauge zersetzt wurde. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich alsdann die Parakumarsäure aus. Diese synthetische Darstellung wiederholte EIGER[1] und fand, dafs die Ausbeute dabei 25 % des angewandten Paraoxybenzaldehyds betrug. Eine viel beträchtlichere Menge, nämlich 70 % des angewandten Aldehyds erhielt er durch zwölfstündiges Erhitzen von 5 Teilen Paraoxybenzaldehyd mit 8 Teilen entwässertem essigsaurem Natrium und 10 Teilen Essigsäureanhydrid in einem Einschlufsrohr auf 175°. Der ganze Rohrinhalt wurde alsdann einige Zeit mit Kalilauge gekocht und die Parakumarsäure durch Salzsäure abgeschieden. Vom beigemengten Aldehyd wurde sie durch Lösen in Äther und Ausschütteln mit einer wässerigen Natriumbisulfitlösung getrennt. Eine Ausbeute von 52 % des Paraoxybenzaldehyds wurde durch 24 stündiges Erhitzen obigen Gemenges im Paraffinbade auf 120—130° erhalten. Nach seinen Erfahrungen ist somit die Kondensation im geschlossenen Rohre vorzuziehen.

Auch KRÖBER[2] kam so zur o-Methylzimtsäure, dafs er 5 Teile o-Toluylaldehyd mit 6 Teilen frisch geschmolzenem Natriumacetat und 12 Teilen Essigsäureanhydrid im Einschlufsrohr ca. 5 Stunden lang auf 145—150° erhitzte; nach dem Erkalten gofs er den Röhreninhalt in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, extrahierte mit Äther und trennte im Scheidetrichter. Auf Zusatz verdünnter Natronlauge fällt das Natriumsalz der Säure als weifses Pulver, welches auf einem Filter gesammelt wird. Aus der wässerigen Lösung des o-methylzimtsauren Natriums scheidet dann Salzsäure die o-Methylzimtsäure ab.

Man kann somit durch entsprechende Wahl des Aldehyds zu den verschiedensten Säuren mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen gelangen. So erhielt SEELIG,[3] als er an Stelle von Benzaldehyd Trichlorbenzaldehyd benutzte, die Trichlorzimtsäure. Auch können an Stelle des Essigsäureanhydrids und des Natriumacetats Homologe, wie Propionsäureanhydrid u. s. w. treten.

Die Ausbeuten der PERKINschen Synthese pflegen beim Arbeiten in offenen Gefäfsen meist zwischen 40 und 50 % zu betragen, sinken aber bedeutend, wenn die Ausgangsmaterialien an und für sich zu Nebenreaktionen neigen.

Erwähnt sei die Beobachtung PLÖCHLS und WOLFRUMS,[4] die äquivalente Mengen Hippursäure und Salicylaldehyd mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von dem halben Gewicht des Salicylaldehyds an Natriumacetat im Wasserbade erhitzten. Es findet nur Kondensation zwischen Aldehyd und Hippursäure statt, ohne dafs eine Spur von Zimtsäure bezw. Kumarin entsteht, deren Bildung unter den gegebenen Bedingungen eigentlich erwartet werden kann; diese einfache Addition mufs danach in diesem Falle ungleich leichter erfolgen, als die PERKINsche Reaktion.

EDELEANO und BUDISTHEANO[5] haben die PERKINsche Synthese mit der alten Beobachtung von BERTAGNINI,[6] nach der Acetylchlorid und Benzaldehyd Zimtsäure liefern,

$$C_6H_5-CHO + CH_3-COCl = C_6H_5-CH=CH-COOH + HCl$$

[1] *B.* 20. 2559. — [2] *B.* 23. 1029. — [3] *Ann.* 237. 151. — [4] *B.* 18. 1183.
[5] *B. Par.* 3. 3. 191. — [6] *Ann.* 100. 126.

kombiniert und gefunden, dafs man zur Zimtsäure kommt, wenn man 1 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Acetylchlorid und 3 Mol. Natriumacetat unter Rückflufs 24 Stunden kocht. Die Ausbeute soll fast quantitativ sein. Falls dies richtig, veranlafst vielleicht das infolge der Einwirkung der beiden letzten Reagentien aufeinander sozusagen in statu nascendi vorhandene Essigsäureanhydrid das besonders günstige Ergebnis.

Bemerkt sei, dafs die Synthese Bertagninis, wenn man sie auf Homologe oder Isologe überträgt, bald versagt, bald ganz schlechte Ausbeuten giebt.

Auch zu inneren Kondensationen ist das Natriumacetat, und zwar in Wasser gelöst, verwendbar, indem Lieben[1] durch 36 stündiges Erhizen von 50 ccm Acetaldehyd und 10 ccm 28 prozentiger Natriumacetatlösung auf 95 bis 100^0 $37^0/_0$ der theoretischen Ausbeute an Krotonaldehyd $CH_3—CH=CH—CHO$ erhielt.

Natriumäthylat.

Von Claisen[2] rührt die Verwendung des festen Natriumäthylats als Kondensationsmittel her, mit welchem geradezu überraschende Erfolge erzielt werden können. Wir finden uns hier wieder an unsere Äufserungen über das Diäthylamin erinnert. Dem Ausgangsgliede der Reihe der Natronlauge ist das Natriumäthylat, in welchem ihr Wasserstoffatom durch Äthyl ersetzt ist, bei weitem überlegen. Weiter wird man auch hier durch Variieren der Alkylreste die kondensierende Wirkung abtönen können. Manchmal mag Natriummethylat oder mag Natriumpropylat u. s. w. noch brauchbarer sein.

Claisens Versuche bezweckten von vornherein Radikale organischer Säuren, wie Acetyl oder Benzoyl, in die Ketone einzuführen und so, zunächst durch Vertretung nur eines Wasserstoffatoms durch den betreffenden Säurerest, zu Diketonen von der allgemeinen Formel: $R.CO.CH_2.CO.R$ zu gelangen. Wenn auch einzelne solche Körper, wie das Acetylaceton, Benzoylaceton, Benzoylacetophenon u. s. w. schon auf anderen Wegen dargestellt waren, so war er doch immer aufs neue wieder zu seinen Versuchen zurückgekehrt, einmal weil die direkte Einführung von Säureradikalen in die Ketone schon an sich ein gewisses theoretisches Interesse bot, und dann auch, weil ein derartiges Verfahren die Darstellung zahlreicher Körper gestatten mufste, die auf den anderen Wegen nicht zu erhalten waren. Auch war es sehr wahrscheinlich, dafs sich ein solches Verfahren auf die Aldehyde ausdehnen und zur Darstellung von Ketoaldehyden, wie beispielsweise des damals noch unbekannten Benzoylaldehyds $C_6H_5.CO.CH_2.COH$, verwenden lassen würde.

Nach manchen Mifserfolgen ist es ihm schliefslich gelungen, in der Einwirkung alkoholfreien Natriumäthylats auf Gemische von Ketonen mit Säureestern einen Weg zur Darstellung solcher Verbindungen aufzufinden.

Es ist zweckmäfsig,[3] möglichst frisch bereitetes Natriumäthylat anzuwenden, welches gleich nach der Darstellung in einem heifsen Eisenmörser zerstampft und rasch durch ein feines Sieb geschlagen wird.

Nach Fleischhauer[4] ist es nur, so lange es noch weifs ist, zu ver-

---

[1] *M. Ch.* 13. 519. — [2] *B.* 20. 655. (1888). — [3] *B.* 22. 1010.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 47. 376.

wenden. Durch Stehen gelb gewordenes Material ist für Kondensationen völlig unbrauchbar.

Das Natriumäthylat läfst sich aufser in zugeschmolzenen Glaskolben schlecht aufbewahren, es scheint nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch Sauerstoff zu absorbieren. Wie HEMMELMAYR[1] gezeigt hat, bildet sich dabei essigsaures Natrium.

Zur Darstellung des alkoholfreien bei 200° im Wasserstoffstrom getrockneten Produktes sind nach CLAISEN, falls es sich um gröfsere Mengen handelt, Glasgefäfse wenig geeignet, da sie häufig springen und auch kein gleichmäfsiges Erhitzen der nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibenden porösen und die Wärme schlecht leitenden Masse gestatten. Er bediente sich mit Vorteil eines Kupfercylinders von der hier skizzierten Form, welcher einige Liter fafst, in ein entsprechend geformtes Ölbad eingesenkt und darin erhizt wird. Derselbe kann durch Asbestzwischenlage und Schrauben mit einem Deckel *B* verbunden werden, an welchem einerseits ein Rohr zum Eingiefsen der Natriumäthylatlösung und nachherigem Überleiten des Wasserstoffs, andererseits ein Abzugsrohr für den abdestillierenden Alkohol angelötet ist. Das Auflösen des Natriums geschieht in einem zweiten Apparate, einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben, in welchen auch der aus dem Kupferapparate abdestillierende Alkohol immer wieder zurückgegossen und zur Auflösung neuen Natriums verwandt wird. Diese letztere Lösung wird wieder in den Kupferapparat gegeben u. s. w., bis er ganz mit trockenem Natriumäthylat gefüllt ist. Auf diesem Wege kann man unter Anwendung von verhältnismäfsig wenig Alkohol in wenigen Tagen mehrere Kilo des alkoholfreien Produkts gewinnen.

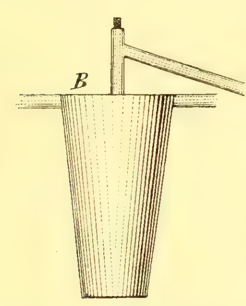


Fig. 112. Kupfercylinder zur Darstellung von trockenem Natriumalkoholat.

Kleine Mengen davon wird man jetzt vielleicht besser nach dem später von BRÜHL und BILTZ[2] angegebenen Verfahren bereiten. Man löst nach ihnen den Alkohol (Methyl- oder Äthylalkohol) in Toluol oder Xylol, fügt allmählich die theoretische Menge Natrium, oder vielleicht auch der flüssigen Kalium-Natriumlegierung, zu und erhitzt am Rückflufskühler, der mit einem Natronkalkrohr verschlossen ist, im Ölbade. Da die Alkoholate in den Benzolkohlenwasserstoffen unlöslich sind, findet eine erst beim Schütteln abfallende Umhüllung der Metallkugeln mit ihnen und infolgedessen eine nur langsame Aufzehrung dieser statt, so dafs das Erhitzen lange fortgesetzt werden mufs. Schliefslich erhält man aber die alkoholfreien Natriumverbindungen als schneeweifse gelatinöse Massen, die im ursprünglichen Verdünnungsmittel suspendiert sind.

Wie wir im folgenden sehen werden, gelingen glücklicherweise auch viele Kondensationen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol, was das Arbeiten zu einem weit bequemeren macht, weil dadurch die Darstellung des festen Alkoholats fortfällt.

---

[1] *M. Ch.* 12. 115. — [2] *B.* 24. 649.

Ob man sich der festen Verbindung oder besser einer Lösung von Natriumalkoholat bedient, wird man aus den zahlreichen auf dieses Kondensationsverfahren bezüglichen sich hier anschliefsenden Mitteilungen häufig für Neuversuche von vornherein zu beurteilen vermögen.

Was man sehr bald nach dem Auffinden des Verfahrens auf diesem Wege kondensierte, ersehen wir aus folgenden Mitteilungen eines Patentes. Durch Einwirkung eines Säureesters auf einen anderen, der an dem der Karboxäthylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom noch vertretbaren Wasserstoff hat, entstehen in Gegenwart von Natriumäthylat in beträchtlicher Menge Ketonsäureester bezw. deren Natriumverbindungen. So bildet sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge von Benzoeester und Essigester Natriumbenzoylessigester,

$$C_6H_5{-}COO.C_2H_5 + CH_3{-}COO.C_2H_5 + NaO.C_2H_5 = C_6H_5{-}CO{-}CHNa{-}COO.C_2H_5 + 2\,C_2H_5.OH,$$

aus welchem durch Zusatz von Essigsäure der Benzoylessigester selbst abgeschieden werden kann.

Weiter entstehen durch Einwirkung von Säureestern auf Ketone unter den gleichen Bedingungen Ketoketone, oder durch Einwirkung von Kohlensäureestern Ketonsäureester. So erhält man aus Benzoesäureester und Aceton Benzoylaceton,

$$C_6H_5{-}COO.C_2H_5 + CH_3{-}CO{-}CH_3 = C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + C_2H_5.OH,$$

oder aus Benzoeester und Acetophenon Benzoylacetophenon,

$$C_6H_5{-}COO.C_2H_5 + CH_3{-}CO{-}C_6H_5 = C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}C_6H_5 + C_2H_5.OH,$$

oder aus Kohlensäureester und Acetophenon Benzoylessigester.

$$C_6H_5{-}CO{-}CH_3 + CO.(O.C_2H_5)_2 = C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}COO.C_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Ebenso gehören die Ester der Oxalsäure, der Ameisensäure, der Essigsäure und ihrer Homologen zu den Säureestern, deren Säureradikale sich bei Gegenwart von Natriumalkoholat in andere Säureester und Ketone einführen lassen. So liefert Oxalester mit Essigester den Oxalessigester.[1]

$$\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + CH_3{-}COO.C_2H_5 + NaO.C_2H_5 = \begin{matrix} CO{-}CHNa{-}COO.C_2H_5 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + 2C_2H_5.OH.$$

Zur Darstellung solcher Körper[2] soll man ganz allgemein folgender Art verfahren. 1 Mol. Natriumäthylat wird z. B. mit 1 Mol. Benzoeester auf dem Wasserbade 1—2 Stunden erwärmt, der entstandene Brei mit 2 Mol. Essigester gut durchgemengt und das Ganze 1—2 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wird 1 Mol. Eisessig und danach Wasser zugefügt. Das abgeschiedene Öl wird, nachdem es mit Sodalösung gewaschen und mit Kaliumkarbonat getrocknet worden ist, im Vakuum rektifiziert, wobei zunächst Acetessigester und unveränderter Benzoeester, nachher reiner Benzoylessigester überdestilliert. Er ist mit dem von Baeyer und Perkin[3] aus Phenylpropiolsäureester dargestellten Produkt identisch.

---

[1] *B.* 19. 3225. — [2] *D. R.-P.* 40747. — [3] *B.* 16. 2128.

Zum Ketoketonen kommt man auch etwa so. 1 Mol. Natriumäthylat wird mit einem Gemenge von 1 Mol. Acetophenon und 1 Mol. Benzoesäureester gut vermischt und so einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die entstandene gelbe krystallinische Masse, im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylacetophenons (Dibenzoylmethans) bestehend, wird mit kaltem Wasser ausgezogen und in die wässerige Lösung Kohlensäure eingeleitet, worauf sich das Benzoylacetophenon[1] in fast reinem Zustande abscheidet.

Auch Ketone der Fettreihe lassen sich zu derartigen Kondensationen verwenden, und so kommt man zum Acetylaldehyd[2] durch Kuppelung von Aceton mit Ameisensäureäthylester,

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + H{-}COO.C_2H_5 = CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CHO + C_2H_5.OH,$$

wenn man 1 Mol. bei 200° getrocknetes Natriumäthylat mit einem indifferenten Lösungsmittel wie Äther oder Ligroin übergießt, und der mit Eis gekühlten Mischung ein Gemisch von je 1 Mol. Aceton und Ameisensäureäthylester zusetzt. Das Ganze erstarrt fast sofort zu einer weißen im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetylaldehyds bestehenden Masse, die abgesaugt mit Ligroin oder Äther gewaschen und auf porösen Platten im Vakuum getrocknet wird. Der freie Ketoaldehyd ist aus diesem Salz nicht isolierbar, da sich schon bei längerem Stehen der mit Essigsäure versetzten Lösung des Natriumsalzes 3 Moleküle von ihm zu Triacetybenzol zusammenlagern.

$$3.CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CHO$$

```
                  CO—CH3                                  C2H3O
                  |                                         |
                  C|H2|                                     C
           |O|H C/     \CH|O|                          CH/     \CH
 =                                        =
 CH3—CO—|H2|C\     /C|H2|—CO—CH3               C2H3O—C\     /C—C2H3O
                  CH|O|                                    CH
```

Wir lassen nunmehr weitere Angaben folgen, wie CLAISEN nach seiner Methode im Laboratorium arbeitet.

Er kondensierte mit dem Mittel Säureester mit Ketonen z. B. folgender Art und erhielt nach der Gleichung[3]

$$C_6H_5{-}COO.C_2H_5 + CH_3{-}CO{-}C_6H_5 = C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}C_6H_5 + C_2H_5.OH$$

aus Benzoeester und Acetophenon Dibenzoylmethan, welches im vorangehenden auch als Benzoylacetophenon bezeichnet war. Zu dem Zwecke vermischte er Natriumäthylat mit einem Gemenge der Ausgangsmaterialien. Die anfangs dünnflüssige Mischung erstarrte sehr bald unter spontaner Erwärmung zu einer krystallinischen Masse, die im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylacetophenons bestand. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge erhält man eine Flüssigkeit, aus der Kohlensäure den neuen Körper (etwa 50% vom Gewicht des zur Verwendung gekommenen Acetophenons) abscheidet.

---

[1] *B.* 16. 2134. — [2] *D. R.-P.* 45367. — [3] *B.* 20. 655.

Benzoylaceton,[1] $C_6H_5—CO—CH_2—CO—CH_3$, erhält er in der Weise, daſs er alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.) mit überschüssigem Essigester (etwa 2 Mol.) übergieſst, und der mit Eis gekühlten Mischung das Acetophenon (1 Mol.) zufügt. Die Mischung verflüssigt sich zuerst und erstarrt dann zu einem Brei von Benzoylacetonnatrium. Die Ausbeute an Benzoylaceton beträgt 80—90 % vom Gewicht des angewandten Acetophenons. In gleicher Weise erhält man unter Verwendung des entsprechenden Ausgangsmaterials die homologen Verbindungen.

Löst man 9,2 g Natrium in 150 g Alkohol, kühlt die Lösung mit Eis, giebt dann 48 g Acetophenon und hierauf 58,4 g Oxalester zu und schüttelt kräftig durch, so hat sich nach 12 Stunden eine reichliche Menge des Natriumsalzes des Benzoylbrenztraubensäureesters abgesetzt:

$$C_6H_5—CO—CH_3 + C_2H_5O—CO—COO.C_2H_5$$
$$= C_6H_5—CO—CH_2—CO—COO.C_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Ausbeute 18 % der Theorie.

Zu der auf anderem Wege damals noch nicht darstellbaren Verbindung des Benzoylaldehyds $C_6H_5.CO.CH_2.CHO$ kam er, als er Natrium (1 Atom) in der 20fachen Menge Alkohol löste, und unter Eiskühlung Acetophenon (1 Mol.) und Ameisensäureester (1 Mol.) zugab. Nach 2—3 Tagen scheidet sich das Natriumsalz des Benzoylaldehyds ab. Ausbeute sehr gut.

Auf diesem Wege gelang es ihm auch, Nitrosoketone aus Gemischen von Ketonen mit Salpetrigsäureestern darzustellen. Alkoholfreies Natriumäthylat ist auch in diesem Falle nicht erforderlich. Löst man Natrium im 20fachen Gewicht Alkohol, fügt hierzu unter guter Abkühlung Acetophenon und darauf Amylnitrit, und läſst diese Mischung in gut verschlossenen Gefäſsen bei recht niedriger Temperatur stehen, so ist sie nach 12—24 Stunden zu einem Brei des rotbraunen Natriumsalzes des Nitrosoacetophenons erstarrt,

$$C_6H_5—CO—CH_3 + C_2H_5.ONa + C_5H_{11}O.NO$$
$$= C_6H_5—CO—CH{=}N.ONa + C_2H_5.OH + C_5H_{11}.OH,$$

aus dem durch Säurezugabe das freie Keton abgeschieden wird.

In der Einwirkung von Ketonen auf Bernsteinsäureester in Gegenwart von Natriumalkoholat hat Stobbe[2] eine neue Synthese zur Darstellung ungesättigter Dikarbonsäuren gefunden. Ihre Ausführung gestaltet sich folgender Art:

Gepulvertes alkoholfreies Natriumäthylat in der Menge von 2 Atomen Natrium wird mit absolutem Äther überschichtet. Zu dieser im Eis-Kochsalzgemisch abgekühlten Flüssigkeit gieſst man unter häufigem Umschütteln tropfenweise ein Gemisch von 1 Mol. Bernsteinsäurediäthylester und 2 Mol. Keton. Nachdem die ganze Masse eingetragen ist, läſst man das Reaktionsgemisch noch einige Stunden in der Kälte und darauf 1—2 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es bildet sich eine hellgelbe oder braune, feste schlammartige Natriumverbindung, welche den gröſsten Teil der Flüssigkeit erfüllt. Da ein Filtrieren und Auswaschen derselben nicht gut ausführbar ist, wird direkt Wasser hinzugegeben. Die hierdurch entstehenden Flüssig-

[1] *B.* 20. 2178. — [2] *Ann.* 282. 283.

keitsschichten, die obere ätherische, braun oder schwarz gefärbte, und die untere wässerig-alkalische werden im Scheidetrichter getrennt, und nachdem die letztere zur Entfernung von unverändert gebliebenem Ester und Keton mehrmals ausgeäthert worden ist, wird sie zur Zerlegung der in ihr gelösten Natriumverbindung mit Schwefelsäure in mehreren Portionen fraktioniert zersetzt, und zwar derart, daſs man eine neue Menge Säure immer erst dann zusetzt, wenn die durch den vorherigen Zusatz entstandene ölige Fällung durch Äther entfernt ist. Die nach dem Verdunsten des Äthers restierenden Öle krystallisieren bald, und lassen sich so prachtvoll krystallisierende Körper gewinnen. Aceton und Bernsteinsäureester liefern den Teraconsäure- oder Dimethylitaconsäureester u. s. f.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO + \begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\CH_2-COOH\end{matrix} = \begin{matrix}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=C-COOH\\ \quad|\\ \quad CH_2-COOH\end{matrix} + H_2O.$$

Auch die Cyanidgruppe läſst sich z. B. in die Kondensationsprodukte mit hinübernehmen. So fügt Frost[1] zu einem Gemisch von 10 g Benzoylcyanid und 9,5 g Benzaldehyd ungefähr 5 ccm einer 20prozentigen Natriumalkoholatlösung. Unter starker Erwärmung erstarrte das Ganze zu Krystallen von Benzalbenzylcyanid, das ist α-Phenylzimtsäurenitril, die nach dem Waschen mit Wasser und kaltem Alkohol aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wurden.

$$C_6H_5-C\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + C_6H_5-CH_2-CN = \begin{matrix}C_6H_5-CH\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C-CN + H_2O.$$

Weiter kondensierte Carrick[2] Benzaldehyd und Cyanessigester zu α-Cyanzimtsäureester,

$$C_6H_5-C\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix}CN\\COO.C_2H_5\end{matrix} = C_6H_5-CH=C\!\!<\!\!\begin{matrix}CN\\COO.C_2H_5\end{matrix} + H_2O,$$

indem er in alkoholischer Lösung 10 g Benzaldehyd und 10 g Cyanessigester mit 0,2 g Natrium einen Tag bei niedriger Temperatur stehen lieſs. Er erreichte mit kleinen Mengen eine Ausbeute von 80 % der Theorie, die bei Anwendung gröſserer Quantitäten sich stark verminderte. Wendet man aber äquivalente Mengen an, so erhält man den Körper überhaupt nicht.

Natriumhydroxyd.

Das Natriumhydroxyd kann sowohl als festes Ätznatron wie als Natronlauge Verwendung finden. Bisher überwiegt die Verwendung in letzterer Form bei weitem.

V. Meyer[3] kondensierte z. B. Benzylcyanid mit Jodmethyl, nachdem Natriumäthylat schlechte Ausbeuten gegeben hatte, durch Anwendung von festem Ätznatron. Äquivalente Mengen von Benzylcyanid und festem Ätznatron, welches unmittelbar vorher geschmolzen und in einem heiſsen Mörser mit heiſsem Pistill gepulvert war, wurden mit Jodmethyl versetzt und gelinde

[1] *Ann.* 250. 157. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 45. 500. — [3] *B.* 17. 1078.

erwärmt. Unter Aufsieden tritt Reaktion ein, welche durch kurze Erwärmung auf dem Wasserbade vollendet wird. Im Reaktionsgemisch findet sich neben unverändertem Benzylcyanid das homologe Methylbenzylcyanid.

o-Toluidin und Nitrobenzol lassen durch Erhitzen mit Ätznatron zu einem Gemisch von Methylazoxybenzol und Methylazobenzol kondensieren. Das Verfahren rührt von SANDMEYER her, und im grofsen verfährt man dazu folgender Art:

In einem Kessel mit Rührwerk und Rückflufskühler werden 40 kg o-Toluidin[1] mit 40 kg pulverisiertem Ätznatron auf 180° erhitzt, worauf man langsam unter Rühren 40 kg Nitrobenzol zerfliefsen läfst. $^1/_2$ Stunde nach dem letzten Zusatz von Nitrobenzol ist die Reaktion beendet, was sich daran zu erkennen giebt, dafs nur noch Toluidin und Wasser in den Kühler hinaufdestillieren, das Nitrobenzol also völlig verbraucht ist. Man läfst erkalten, das Rührwerk aber noch bis zum Dickwerden der Masse gehen. Das Reaktionsprodukt, eine braune Paste, besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von o-Methylazobenzol und o-Methylazoxybenzol, fein verteiltem Ätznatron und etwas überschüssigem Toluidin.

$$C_6H_5.NO_2 + C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2} = C_6H_5.N\underset{\diagdown O \diagup}{\text{———}}N{-}C_6H_4{-}CH_3 + H_2O.$$

(Die beiden erstgenannten Körper gehen durch Reduktion der rohen Paste mit Zinkstaub und Natronlauge beide in Methylhydrazobenzol $C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_4{-}CH_3$ über, das durch Umlagerung mit Säuren Diamidophenyltolyl also Methylbenzidin

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2} \end{array}$$

liefert.)

JACOBSON[2] teilt mit, dafs er auf Grund dieser Vorschrift zweckmäfsig gefunden habe im Laboratorium folgender Art zu arbeiten, wobei der Azokörper aus dem rohen Reaktionsprodukt durch überhitzten Wasserdampf abgetrieben wird.

In ein ca. 100 ccm fassendes, weithalsiges Rundkölbchen giebt man 20 g sehr fein verriebenes Ätznatron und 20 g Orthotoluidin; durch den dreifach durchbohrten Korkstopfen gehen ein bis fast auf den Boden des Gefäfses reichendes Thermometer, sowie ein Tropftrichter und ein Kühlrohr; letzteres ist am oberen Ende mit einer kleinen Erweiterung versehen, welche es ermöglicht, den ganzen Apparat an der Klammer eines Stativs lose aufzuhängen. Man erhitzt nun über einem Drahtnetz bis zum beginnenden Sieden des Toluidins und läfst alsdann unter häufigem Umschütteln im Laufe von $1^1/_2$—2 Stunden 20 g Nitrobenzol in kleinen Portionen zufliefsen, wobei man die Temperatur zwischen 180° und 185° hält. Nach dem Zusatz der letzten Portion erhält man diese Temperatur noch etwa eine Viertelstunde, ebenfalls unter häufigem Umschütteln. Darauf giefst man das heifse, beim Erkalten sehr bald zähflüssig werdende Reaktionsgemisch in einen etwas gröfseren

[1] *D. R-P.* 52839. — [2] *B.* 28. 2544.

Rundkolben, spült mit möglichst wenig heifsem Wasser nach und destilliert mit überhitztem Wasserdampf, wobei man den Rundkolben in ein auf 135 bis 140° erhitztes Ölbad bringt; der entstandene Azokörper geht im Laufe der Wasserdampfdestillation, die 6—8 Stunden dauert, als rotes Öl über; man reinigt ihn, nachdem man ihn durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure von Toluidin befreit hat, durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Jede Portion mit den oben angegebenen Mengen liefert etwa 18 g Rohprodukt; davon geht der Azokörper (70—75 %) bei der ersten Vakuumfraktionierung zwischen 178° und 185° unter 20 mm Druck über. Wir finden weiterhin eine ähnliche Kondensation von Diazokörpern mittels Natronlauge durchgeführt.

Matzudaira stellte sich das Dibenzylanilin in folgender Weise dar. Er nahm 150 Teile Benzylchlorid und 54 Teile Anilin und mischte diese mit 30 Teilen Natronhydrat.

$$2\,C_6H_5-CH_2Cl + C_6H_5.NH_2 = \begin{matrix}C_6H_5-CH_2\\C_6H_5-CH_2\end{matrix}\!\!>N.C_6H_5 + 2\,HCl.$$

Die Mischung wurde aufs Dampfbad gesetzt, und unter zeitweiligem Schütteln ungefähr 3 Wochen lang erwärmt. Hin und wieder nimmt man eine Probe heraus und prüft mit überschüssiger Salzsäure und Natrumnitrit, bis die grüne Färbung von Nitrosodibenzylamin, welches mit Äther angezogen werden kann, ganz verschwindet.

Nun läfst man die Mischung erkalten und prefst den so erhaltenen Kuchen ab. Er wird hierauf mit Wasserdampf behandelt, um noch zurückgebliebenes Benzylchlorid auszutreiben, und endlich zwei- oder dreimal mit warmem Wasser gewaschen. Die braune Masse wird dann in heifsem Alkohol gelöst und das Dibenzylanilin daraus durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisieren ganz rein erhalten.

Wir kommen nunmehr zur kondensierenden Wirkung der Natronlauge.

Die kondensierende Wirkung selbst stark verdünnter Natronlauge ist zuerst von Schmidt[1] beobachtet, von Claisen[2] genau untersucht worden. Sie verläuft glatt unter Wasseraustritt; so liefern Furfurol, Aceton und verdünnte Natronlauge Monofurfurylidenaceton.

$$C_4H_3-CHO + H_3C-CO-CH_3 = C_4H_3-CH=CH-CO-CH_3 + H_2O.$$

Nach Geigy und Königs[3] kann man theoretische Ausbeuten erzielen, wenn man die Stärke der Lauge passend wählt. Auch kann es angebracht sein, das Reaktionsgemisch zum Sieden zu erhitzen.

Von ganz besonderem Interesse ist die Friedländsche[4] Chinolinsynthese auf diesem Wege, zumal sie nach den verschiedensten Richtungen variiert werden kann.

Sie beruht darauf, dafs eine wässerige verdünnte Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit Acetaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge versetzt Chinolin liefert. Das gebildete Chinolin wird sodann durch Übersättigen mit

---

[1] *B.* 14. 1459. — [2] *B.* 14. 2468. — [3] *B.* 18. 2406.
[4] *B.* 15. 2574.

Alkali freigemacht. Sie ist also von fast allgemeiner Anwendbarkeit, um zu im Pyridinkern substituierten Chinolinderivaten[1] zu kommen:

$$\underset{\text{Amidobenzaldehyd}}{C_6H_4\begin{cases}C.COH\\C.CNH_2\end{cases}} + \underset{\text{beliebig substituierter Acetaldehyd}}{\begin{array}{l}CH_2.B\\ |\\ CO.A\end{array}} = \underset{\text{Chinolinderivat}}{C_6H_4\begin{cases}C\diagup CH \diagdown C.B\\C\diagdown N \diagup C.A\end{cases}} + 2H_2O.$$

Als solchen substituierten Aldehyd kann man z. B. den Acetessigester auffassen, was man leicht sieht, wenn man ihn

$$\begin{array}{l}CH_2.CO_2.C_2H_5\\ |\\ CO.CH_3\end{array}$$

schreibt, und versetzt man in der That eine wässerige Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit einer alkalischen Lösung von Acetessigester, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit Krystalle von α-Methylchinolin-β-karbonsäureäthylester aus.

Bis Manasse[2] die folgende Synthese aromatischer Oxyalkohole auffand, war man zu ihrer Gewinnung auf die Reduktion der entsprechenden Oxyaldehyde angewiesen, ein nicht gerade bequemes Verfahren. Seine Synthese besteht in der Kondensation zwischen Formaldehyd und Phenolen.

Die Einwirkung des Formaldehyds auf Phenole war schon früher mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, und es war keine eigentlich neue Beobachtung, daſs beide Komponenten in Verhältnisse 1:1 zusammentreten.

Schon v. Baeyer hat gezeigt, das die Reaktion zwischen Formaldehyd und Gallussäure unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure folgendermaſsen verläuft:

$$C_6H_2(CO_2H)(OH)_3 + CH_2(OH)_2 = C_6H(CO_2H){<}^{(OH)_3}_{(CH_2OH)} + H_2O.$$

Der entstehende Alkohol spaltet jedoch Wasser ab und geht in ein Anhydrid über. In anderen Fällen wurden Harze erhalten, deren Bildung bei der Empfindlichkeit der aromatischen Oxyalkohole gegen Mineralsäuren erklärlich schien.[3]

Wahrscheinlich reagiert der Formaldehyd in alkalischer Lösung, wie dies zuerst von Tollens angenommen wurde, als Methylenglykol

$$H{-}COH + H_2O = CH_2{<}^{OH}_{OH},$$

und es erfolgt der Austausch je eines Wasserstoffatomes unter Wasserabspaltung an den besonders reaktionsfähigen Stellen des Phenolmoleküls, also an der Ortho- und Parastelle.

---

[1] *B.* 16. 1833. — [2] *B.* 27. 2410. — [3] *Ann.* 263. 283.

Der Prozefs verläuft demnach dieser Auffassung zufolge zwischen dem Formaldehyd und dem Phenol folgendermafsen:

OH OH

$$+\ CH_2{<}^{OH}_{OH} = \qquad {}^{CH_2OH} \qquad + H_2O$$

OH OH

$$+\ CH_2{<}^{OH}_{OH} = \qquad \qquad + H_2O$$

CH_2OH

Man verfährt für diese Synthese in der Weise, dafs man das Phenol in etwas mehr als 1 Mol. verdünnter Natronlauge löst, 1 Mol. der käuflichen (etwa 40 %) Formaldehydlösung hinzufügt und stehen läfst, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Alsdann neutralisiert man mit Essigsäure und entzieht der Flüssigkeit durch Schütteln mit Äther das Gemisch der Oxyalkohole und des unangegriffenen Phenols; letzteres läfst sich durch Wasserdampf oder geeignete Lösungsmittel entfernen. Die Oxyalkohole selbst kann man mittels Benzol voneinander trennen, welches in der Kälte vorzugsweise die Orthoverbindung aufnimmt. In manchen Fällen, wie beim Thymol und beim o-Oxychinolin, genügte es, nach Beendigung der Reaktion einfach in der Kälte zu neutralisieren, da hier das Produkt sich in fester Form abscheidet.

Einhorn und Gehrenbeck[1] lösten 5 g p-Nitrobenzaldehyd in der Siedehitze in 80 g absolutem Alkohol, gaben 15 ccm Wasser zu und kühlten ab, bis sich die Flüssigkeit trübte. Nach nunmehriger Zugabe von 10 g Aceton liefsen sie 2 prozentige Natronlauge so lange zutropfen, bis die alkalische Reaktion 5 Minuten bestehen blieb. Auf die Art kamen sie zu den erwarteten Produkten.

Einhorn und Diehl[2] liefsen zu einer Mischung von 10 Teilen Zimtaldehyd mit 6 Teilen Aceton tropfenweise 10 prozentige Natronlauge fliefsen. Die alkalische Reaktion verschwindet hierbei anfangs regelmäfsig unter Erwärmen. Da es vorteilhaft ist die Einwirkung etwas zu mildern, taucht man das Gefäfs in kaltes Wasser und fährt dann mit dem Zusatz der Natronlauge fort, bis die alkalische Reaktion dauernd bestehen bleibt. 12 Stunden später giefst man das Reaktionsgemisch in Wasser, wonach die Masse in kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das Produkt setzt sich aus zwei Körpern zusammen, deren Trennung durch mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol gelingt. Es bilden sich

Cinnamenylvinylmethylketon:

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$$

und Dicinnamenylvinylketon:

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH=CH-CH=CH-C_6H_5.$$

---

[1] *Ann.* 253. 353. — [2] *B.* 18. 2320.

Als FISCHER[1] durch Oxydation von Glycerin mit Brom und Soda eine Flüssigkeit erhalten hatte, welche Glycerinaldehyd und wohl auch das isomere Dioxyaceton (Glycerinketon) enthält, synthetisierte[2] er diese zu einem Zucker, indem es sie in einer Flüssigkeit, deren Gehalt an freiem Alkali auf 1 % gebracht wurde, bei 0° 4—5 Tage stehen liefs.

$$\underset{\text{Glycerinaldehyd}}{CH_2.OH{-}CH.OH{-}CHO} + \underset{\text{Glycerinketon}}{CH_2.OH{-}CO{-}CH_2.OH}$$
$$= \underset{\alpha\text{-Akrose}}{CH_2.OH{-}CH.OH{-}CH.OH{-}CH.OH{-}CO{-}CH_2.OH}.$$

In den folgenden Angaben finden wir weitere genaue Angaben über die Stärke der verwendeten Natronlauge, ein Punkt, auf dessen Wichtigkeit im Jahre 1896 CORNELSON und KOSTANECKI[3] wiederum ausführlich hinwiesen.

Aldehyde reagieren danach auf Ketone bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge unter Bildung von ungesättigten Ketonen nach der allgemeinen Gleichung:

$$R{-}CH{=}O + CH_2{<}^{R'}_{COR''} = R{-}CH{=}CR'{-}COR'' + H_2O.$$

Sie betonen die Leichtigkeit, mit welcher diese Art der Kondensation eintritt. Die Reaktion braucht nicht durch Wärmezufuhr unterstützt zu werden, und es genügen schon sehr kleine Mengen von Natronlauge, um sehr gute Ausbeuten an ungesättigten Ketonen zu erhalten.

Die Resultate, die sie bei der Paarung des Salicylaldehyds mit Acetophenon erhalten haben, liefsen es aber als erwünscht erscheinen, das Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Ketone wieder aufzunehmen, indem sie bei Gegenwart von konzentriertem Alkali ein ganz anderes Produkt als das bereits früher dargestellte 2-Oxybenzalacetophenon erhielten.

Bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit Aceton oder mit Acetophenon zu den entsprechenden ungesättigten Ketonen mufs die Natronlauge bedeutend konzentrierter als allgemein üblich genommen werden. Dabei haben sie stets neben dem 2-Oxybenzalacetophenon das Auftreten noch eines anderen Körpers beobachtet, dessen Menge um so gröfser wurde je mehr Alkali man zu der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten hinzusetzte. Der neue Körper mufste durch Kondensation des Salicylaldehyds mit Acetophenon entstanden sein, das bewies seine glatte Spaltung beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge in Salicylaldehyd und Acetophenon. Von dem 2-Oxybenzalacetophenon war er aber völlig verschieden.

Seine Untersuchung erwies, dafs 2 Mol. Acetophenon in Wirksamkeit getreten waren. Den Beweis hierfür erbrachten sie dadurch, dafs sie das zwischen je einem Molekül der Ausgangsmaterialien entstandene 2-Oxybenzalacetophenon mit 1 Mol. weiteren Acetophenons in alkoholischer Lösung in Gegenwart starker Natronlauge stehen liefsen, worauf es in jenen Körper überging,

$$HO.C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 + CH_3{-}CO{-}C_6H_5$$
$$= HO.C_6H_4{-}CH{<}^{CH_2{-}CO{-}C_6H_5}_{CH_2{-}CO{-}C_6H_5},$$

der also 2-Oxybenzaldiacetophenon ist.

[1] *B.* 23. R. 13. — [2] *B.* 20. 3386. — [3] *B.* 29. 240.

Um ihn direkt aus Salicylaldehyd und Acetophenon zu erhalten, werden 1 Teil Salicylaldehyd und 2 Teile Acetophenon in 10 Teilen Alkohol gelöst und wird hierzu eine Lösung von 2 Teilen Ätznatron in 2 Teilen Wasser hinzugesetzt. Man läſst 24 Stunden stehen und gieſst das Ganze in viel Wasser, wobei das 2-Oxybenzaldiacetophenon ausfällt, während geringe Mengen des o-Oxybenzalacetophenons in Lösung bleiben. Um zum normalen Kondensationsprodukt zu kommen, hat man also weit schwächere Natronlauge zu nehmen, und so empfiehlt es sich, bei diesen Reaktionen ihre Stärke stets in Betracht zu ziehen.

Wie sich die Kondensation zwischen Salicylaldehyd und Aceton gestaltet, ersehen wir aus folgendem. Harries[1] löste 50 g Salicylaldehyd in 140 g 10 prozentiger Natronlauge und versetzte abwechselnd mit 50 g Aceton und noch 200 ccm der gleichen Natronlauge. Schlieſslich wurde das Ganze mit Wasser auf 2 Liter aufgefüllt und 3 Tage sich selbst überlassen, und der auf Zusatz von Salzsäure ausfallende Niederschlag mit Wasser gewaschen. Die Entfernung noch anhaftenden Salicylaldehyds ward durch einen Dampfstrom bewirkt, und der Rückstand

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CHO} + CH_3-CO-CH_3 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH=CH-CO-CH_3} + H_2O$$

aus Benzol umkrystallisiert. (Die Ausführung der gleichen Kondensation vermittelst konzentrierter Schwefelsäure finden wir bei dieser.)

Fabinji[2] ist es dann gelungen, 2 Mol. Salicylaldehyd mit 1 Mol. Aceton zu kondensieren, indem auch er konzentriertere Natronlauge anwandte. Er setzte z. B. zu einer aus 100 g Salicylaldehyd und 24 g Aceton, also 2 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Aceton, bereiteten Mischung 400 ccm vierfach normale Natronlauge und überlieſs diese Mischung nach $^1/_4$ stündigem Schütteln der Ruhe, worauf die anfangs dunkelrote Flüssigkeit zu einer Krystallmasse erstarrte, die aus dem Natriumsalz des Di-o-oxydibenzalacetons besteht.

$$CO{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3} + 2\,C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CHO} = CO{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH-C_6H_4-OH}{CH=CH-C_6H_4-OH} + 2\,H_2O.$$

Nun noch die Darstellung eines Diazokörpers durch Kondensation mittels Natronlauge. In dieser merkwürdigen Weise kondensiert sich p-Nitrotoluolsulfosäure mit p-Phenylendiamin bezw. p-Toluylendiamin. Vermutlich gehört das Kondensationsprodukt zur Klasse der Azofarbstoffe und entsteht nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-C_6H_3.NO_2-SO_3Na \\ CH_3-C_6H_3.NO_2-SO_3Na \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N.C_6H_4.NH_2 \\ H_2N.C_6H_4.NH_2 \end{matrix} = 4\,H_2O$$

$$+ \begin{matrix} \quad\;\;\diagup SO_3Na \\ CH-C_6H_3.N=N.C_6H_4.NH_2 \\ \| \\ CH-C_6H_3.N=N.C_6H_4.NH_2 \\ \quad\;\;\diagdown SO_3Na \end{matrix}.$$

Dazu werden z. B. 16 kg p-Nitrotoluolsulfosäure[3] und 8 kg p-Phenylendiamin in 50 Liter kochendem Wasser gelöst, worauf 12 kg Natronlauge von

---

[1] *B.* 24. 3181. — [2] *D. R.-P.* 110521. — [3] *D. R.-P.* 59290.

40° B. zugefügt werden. Nach kurzer Zeit gerät die Flüssigkeit von selbst in lebhaftes Sieden, und die Reaktion ist bald beendigt. Man kann dann aus der dunkelgelbbraunen Flüssigkeit den Farbstoff mit Kochsalz ausfällen.

Natriumkarbonat.

Die Gewinnung von Basen nach Art des Diäthylendiphenyldiamins, welches schon HOFMANN 1859 dargestellt hat, deren Bildungsgleichung

$$C_6H_5.NH_2 + \begin{matrix}BrCH_2-CH_2Br\\BrCH_2-CH_2Br\end{matrix} + H_2N.C_6H_5 = C_6H_5N{<}\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}{>}N.C_6H_5 + 4HBr$$

ist, war bis zum Jahre 1889 hinsichtlich der Ausbeute eine wenig erfreuliche. Wie damals BISCHOFF[1] fand, verläuft aber die Bildung ganz glatt, wenn man genau die der Gleichung entsprechenden Mengen aufeinander einwirken läfst und den Bromwasserstoff, welchen schon HOFMANN durch einen Überschufs an Base zu binden suchte (wodurch die Entstehung der sekundären Basen gefördert wurde), durch die berechnete Menge geglühten Natriumkarbonats oder durch Natriumacetat bindet. Die Reaktion verläuft ohne Bildung von Schmieren in verhältnismäfsig kurzer Zeit, wenn nur dafür gesorgt wird, dafs das Gemisch von Salz, Base und Bromid gehörig durch Rühren bewegt wird und dafs sich im Anfang das Bromid in einem Kühlrohr kondensieren kann. Die Temperaturen schwanken je nach der Natur der Base zwischen 120 und 160°, sind also durch Anwendung eines Ölbades leicht zu erreichen. Durch Auskochen mit Wasser werden die Kondensationsprodukte aschenfrei, durch Umkrystallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel chemisch rein erhalten.

Das Diäthylendiphenyldiamin wurde so in einer Ausbeute von 80% der Theorie gewonnen.

TRAPESONSJANZ[2] erwärmte zur Gewinnung von Propylen-di-α-naphtyldiamin, α-$C_{10}H_7.NH-CH(CH)_3-CH_2-NH.C_{10}H_7(\alpha)$ 14,3 g α-Naphtylamin (2 Mol.), 10,1 g Propylenbromid (1 Mol.) und 5,3 g entwässertes Natriumkarbonat (1 Mol.) in einem Kölbchen am Rückflufskühler. Sobald die Temperatur des Bades auf 165° gestiegen war, trat eine heftige Reaktion ein und nach 1—1½ stündigem Erhitzen war die Einwirkung beendet, wobei das Reaktionsprodukt halbfest wurde. Die resultierende Masse wurde auch hier mit Wasser ausgekocht und sodann aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert.

Hier haben wir also Beispiele für die Verwendung von Soda (siehe Seite 581) als Mittel zur Bindung von Halogenwasserstoffsäure, deren Bildung der Reaktionsprozefs bedingt.

Natriummethylat.

Natriummethylat ist von CLAISEN[3] schon in seiner ersten Arbeit über die kondensierende Wirkung des Natriumäthylats in Betracht gezogen worden.

So vermischte er 12 g Acetophenon mit 10,5 g Benzaldehyd und liefs das Gemisch nach Zufügen von 3 ccm 20 prozentiger Natriummethylatlösung

[1] *B.* 22. 1778. — [2] *B.* 25. 3278. — [3] *B.* 20. 657.

einige Tage bei Winterkälte stehen. Die Mischung war darauf vollständig zu schönkrystallisiertem, bei 57° schmelzendem Benzalacetophenon $C_6H_5—CO—CH=CH—C_6H_5$ erstarrt, dessen Menge 17 g, also ca. 90% der theoretischen Ausbeute betrug.

Natronkalk.

Von Merz und Paschkowezski[1] ist im Anschlufs an theoretische Betrachtungen bewiesen worden, dafs Natronkalk zur Gewinnung von sekundären aromatischen Aminen verwendet werden kann. Sie erhitzten z. B. Brombenzol und Paratoluidin mit ihm längere Zeit auf 350° und höher und kamen

$$C_6H_5.Br + C_6H_4<{NH_2 \atop CH_3} = C_6H_4<{NH—C_6H_5 \atop CH_3} + HBr$$

zum Phenyl-p-tolylamin. Zumal auch noch die Ausbeuten[2] sehr schlechte sind, wird der Natronkalk für Kondensationen in dieser Form der Anwendung wohl keine Verwertung finden.

Oxalsäure.

Die Oxalsäure scheint von besonderer Brauchbarkeit für innere Kondensationen zu sein, hat aber erst in neuerer Zeit hierfür Verwertung gefunden.

Im entwässerten Zustande haben sie für Kondensationszwecke zuerst Girard und de Laire[3] verwendet, indem sie mit ihrer Hilfe zum Diphenylaminblau aus Diphenylamin kamen. Bei dieser Reaktion speziell tritt allerdings zugleich Zerfall der Säure ein.

Die trockene Oxalsäure diente auch Anschütz[4] zur Gewinnung von Tetramethyldiamidotriphenylmethan, indem er eine Lösung von 5 g Benzaldehyd in 11,5 g Dimethylanilin, der 7,5 g entwässerte gepulverte Oxalsäure zugesetzt wurden, 2 Stunden auf 110° unter beständigem Rühren erhitzte. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$$2\,C_6H_5.N<{CH_3 \atop CH_3} + OHC.C_6H_5 = {H_5C_6 \atop H}>C<{C_6H_4.N<{CH_3 \atop CH_3} \atop C_6H_4.N<{CH_3 \atop CH_3}} + H_2O.$$

Fischer[5] hat dann mitgeteilt, dafs es eine den Technikern seit Entdeckung des Malachitgrüns, dem Oxydationsprodukt des Tetramethyldiamidotriphenylmethans, bekannte Thatsache ist, dafs so elegant die Kondensation des Benzaldehyds und Dimethylanilins mittels Chlorzink (siehe bei diesem) verläuft, der Prozefs mit Diäthylanilin bei Anwendung dieses Mittels bei weitem nicht so glatt ist; ja, es ist sogar schwierig, das Tetraäthyldiamidotriphenylmethan, wenn bei seiner Gewinnung Chlorzink zur Verwendung kommt, überhaupt krystallisiert zu erhalten. Zur Herstellung der Malachitgrünleukobase hatte man daher ebenfalls seit langem andere Kondensationsmittel verwendet, und die von Anschütz zuerst im Laboratorium benutzte Oxalsäure war für diesen Zweck schon jahrelang vor dieser Mitteilung im Grofsbetrieb, der ja manches geheim hält, eingeführt.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 48. 454. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 51. 328. — [3] *J. B.* 1867. 963.
[4] *B.* 17. 1078. — [5] *B.* 17. 1893.

Substitutionen im Benzolkern sind der Kondensation mit diesem Agens nicht hinderlich. So liefert mehrstündiges Erwärmen eines Gemenges von 1 Teil o-Nitrobenzaldehyd mit 3—4 Teilen Diäthylanilin nebst $1^1/_2$ Teilen Oxalsäure auf dem Wasserbade reichliche Ausbeute an o-Nitrophenyltetraäthylparaamidodiphenylmethan.

7 g Resorcin,[1] 5 g Phtalsäureanhydrid und 3,5 g Oxalsäure gaben nach 10 stündigem Erhitzen 2,3 g Fluorescein.

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + 2\,HO{-}C_6H_4{-}OH = HO{-}C_6H_3{<}^{O}_{C}{>}C_6H_3{-}OH\;(C{<}^{O}_{C_6H_4{-}CO}) + 2\,H_2O.$$

KAESWURM[2] kondensierte auf dieselbe Art Parachlorbenzaldehyd mit Diäthylanilin, und ebenso Paranitrobenzaldehyd.

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{CHO} + 2\,C_6H_5.N(C_2H_5)_2 = C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH{<}^{C_6H_4N.(C_2H_5)_2}_{C_6H_4N.(C_2H_5)_2}} + H_2O.$$

Bei letzterem verlief die Reaktion besonders glatt und wird fast die theoretische Ausbeute an dem zu erwartenden Tetraäthyldiamidodiphenylparanitrophenylmethan erhalten.

E. FISCHER und ACH[3] äufsern sich hinsichtlich dieser Kondensationsart bei ihrer Synthese der Harnsäure aus Pseudoharnsäure folgender Art:

$$C_5H_6N_4O_4 - H_2O = C_5H_4N_4O_3.$$

Nachdem schon LIEBIG und WÖHLER den vergeblichen Versuch unternommen hatten, die Harnsäure aus Uramil und Cyansäure aufzubauen, gelang es SCHLIEPER und BAEYER durch Anwendung von cyansaurem Kalium die um ein Molekül Wasser reichere Pseudoharnsäure zu bereiten. Diese in Harnsäure umzuwandeln ist ein so nahe liegender Gedanke, dafs gewifs mancher Chemiker sich experimentell damit beschäftigt haben wird. Wenn der Erfolg fehlte, so lag es an dem Umstande, dafs die gewöhnlichen Mittel der Wasserentziehung hier versagen. Wenn auch im Laufe der Jahre Harnsäure auf anderem Wege synthetisch dargestellt worden ist, verfolgten sie doch dieses altgesteckte Ziel und fanden dann das für diesen Zweck geeignete wasserentziehende Mittel in der schmelzenden Oxalsäure.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Pseudoharnsäure ist es nötig, einen grofsen Überschufs von Oxalsäure anzuwenden. Man verfährt daher zur Bereitung von Harnsäure folgendermafsen.

In einem Kolben aus gut gekühltem Glas werden 300 g käufliche Oxalsäure am besten im Ölbad zum Schmelzen erhitzt und nun 3 g fein verriebene Pseudoharnsäure auf einmal in die Schmelze eingetragen. Man er-

---

[1] *B.* 17. 1079. — [2] *B.* 19. 744. — [3] *B.* 28. 2473.

hitzt dann möglichst rasch über freiem Feuer. Wenn das in der Schmelze befindliche Thermometer 145° zeigt, ist eine klare Lösung entstanden. Ist die Temperatur der Reaktionsmasse auf 185° gestiegen, so wird die Operation, die vom Eintragen der Pseudoharnsäure an gerechnet ungefähr 10 Minuten beansprucht, unterbrochen.

Der gröfste Teil der Oxalsäure hat sich während des Erhitzens verflüchtigt. Zur Entfernung des Restes kocht man den wenig gefärbten Kolbeninhalt mit Alkohol aus, filtriert an der Pumpe und wäscht mit Äther nach. Man erhält so die Harnsäure nur schwach rötlich gefärbt und nahezu rein. Die Ausbeute beträgt 65 % der Theorie.

Auch in der Technik hat die Oxalsäure für innere Kondensationen Verwendung gefunden.

Die Darstellung von Amylen aus Amylenhydrat (tertiärem Amylalkohol) durch Wasserentziehung

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH_2{-}CH_2.OH{-}H_2O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C{=}CH{-}CH_3$$

ist immer mit Schwefelsäure[1] versucht worden. Ob man aber verdünnte oder konzentrierte Schwefelsäure anwendet, man erhält aufser dem Amylen stets gleichzeitig nebenbei Kondensationsprodukte von ihm, was ja auch leicht verständlich ist, und das gleiche zeigt sich bei Verwendung von Zinkchlorid oder Phosphorsäureanhydrid. Dagegen liefern organische Säuren wie Oxalsäure reines Amylen. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich mit dieser nach Kahlbaum[2] folgender Art:

In ein Destilliergefäfs mit guter Kühlvorrichtung bringt man 3 kg krystallisierte Oxalsäure. Nachdem dieselbe im Dampfbade auf 60—90° erwärmt ist, läfst man durch einen Hahn in regelmäfsigem Strahl tertiären Amylalkohol hinzufliefsen. Dieser spaltet sich sofort in Wasser und Amylen, welche in dem Mafse, wie der Alkohol nachfliefst, überdestilliert und den gröfsten Teil des Wassers mitführt. Obwohl der Prozefs sich unbegrenzt lange fortsetzen läfst, ist es zweckmäfsig, die Oxalsäure zu erneuern, nachdem 25—30 kg tertiärer Amylalkohol gespalten sind.

Perchlorameisensäureester.

Über die kondensierende Wirkung des Perchlorameisensäureesters $ClC{-}COO{-}CCl_3$ hat Hentschel[3] ausführliches mitgeteilt. Man stellt ihn selbst nach ihm so dar: In flüssiges Phosgen, welches sich in einem Kolben befindet, der mit einem mit einer Kältemischung versehenen Rückflufskühler verbunden ist, wird Alkohol eingetragen. Jeder Tropfen desselben löst sich unter zischendem Geräusch, während Ströme von Chlormethyl entweichen. Sobald der zufliefsende Alkohol keine Einwirkung mehr hervorbringt, wird der entstandene Ester in Wasser gegossen, gut gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der so gewonnene Chlorameisensäuremethylester siedet zwischen 69—71°. Chloriert man dieses Produkt im Sonnenlicht,[4] so erhält

[1] *Ann. Ch. Ph.* 189. 46. — [2] *D. R.-P.* 66866. — [3] *B.* 18. 1177.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 36. 100.

man den Perchlorameisensäuremethylester. Seine kondensierende Kraft ist sehr grofs. So erstarren Dimethylanilin und Benzaldehyd mit der Verbindung nur wenige Augenblicke auf dem Wasserbade verweilend, zur Leukobase des Malachitgrüns (Tetramethyldiamidotriphenylmethan).

Auch im grofsen [1] dient der gechlorte Ester zu ähnlichen Kondensationen, doch wird dort die gleichzeitige Zugabe von Aluminiumchlorid empfohlen.

Phosphoroxychlorid.

Von der Estergewinnung her ist uns das Phosphoroxychlorid als das beste Mittel zur Darstellung von Phenoläthern bekannt. Seine kondensierende Wirkung äufsert es aber auch nach den verschiedensten anderen Richtungen.

So erhält NENCKI [2] die Leukobase des Malachitgrüns,

$$C_6H_5\cdot CHO + 2\,C_6H_5\cdot N<^{CH_3}_{CH_3} = {}^{CH_3}_{CH_3}>N\cdot C_6H_4-\underset{C_6H_5}{\overset{H}{C}}-C_6H_4\cdot N<^{CH_3}_{CH_3} + H_2O,$$

indem er 40 g Benzaldehyd und 100 g Dimethylanilin mit 40 g 93 prozentigem Alkohol in einem Kolben von 2 Liter Inhalt, der mit einem Rückflufskühler verbunden ist, erwärmt. Durch eine zweite Durchbohrung des Stopfens führt ein Scheidetrichter, aus dem langsam 65 g Phosphoroxychlorid zu der erwärmten Lösung fliefsen. Nach Beendigung seiner Zugabe erwärmt man noch eine halbe Stunde, worauf die so erhaltene Flüssigkeit in warmem Wasser gelöst und filtriert wird. Nach Zusatz der nötigen Menge Alkali fällt das Leukomalachitgrün als bald krystallinisch werdendes Öl in fast theoretischer Menge aus.

Phosphoroxychlorid kann jedoch nicht nur zur Herstellung gerade dieser Basen, sondern ganz allgemein zur Gewinnung von dialkylierten Amidophenyl- und -phenylnaphtylketonen dienen, aber der Verlauf dieser Reaktionen ist ein komplizierter. So werden zur Darstellung von Dimethylamidobenzophenon [3] ${}^{CH_3}_{CH_3}>N.C_6H_4-CO-C_6H_5$ 20 kg Benzanilid mit 40 kg Dimethylanilin vermischt und nach Zugabe von 20 kg Phosphoroxychlorid unter stetem Umrühren vorsichtig auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Sobald sich dabei durch rascheres Steigen des Thermometers Selbsterwärmung zu erkennen giebt, wird die Wärmezufuhr unterbrochen bezw. gekühlt, überhaupt der Gang so geleitet, dafs das Thermometer in der Zeit, wo die Reaktion in der Masse vor sich geht, nicht über 120° hinauskommt. Beginnt die Selbsterwärmung nachzulassen, so wird das Wasserbad zum Kochen erhitzt, und 1—2 Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Die Masse hat nach dieser Zeit Sirupkonsistenz, besitzt gelbbraune Farbe und schwachen Metallglanz. Die Zersetzung des

[1] *D. R.-P.* 29960. — [2] *B.* 19. 744. — [3] *D. R.-P.* 41751.

gebildeten Kondensationsprodukts erfolgt durch Erwärmen mit verdünnter Säure. Die Aufarbeitung der Schmelze kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden.

1. Der Kesselinhalt wird in 100 Liter Wasser und 5 kg Salzsäure bei ca. 50° unter fleifsigem Umrühren eingetragen. Hierbei vermischt sich die Schmelze mit der Flüssigkeit zu einer tief orange gefärbten Brühe, aus der sich nach kurzer Zeit unter beträchtlicher Selbsterwärmung ein körnig krystallinischer Niederschlag abscheidet. Nun wird mit 500 Liter Wasser verdünnt, und durch vorsichtiges Neutralisieren mit Natronlauge, bis Geruch nach Dimethylanilin auftritt, die Fällung des gebildeten Dimethylamidobenzophenons vervollständigt, welches sodann abfiltriert wird.

2. Der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber und wird hier alkalisch mit direktem Dampf behandelt, wobei zunächst alles unverbrauchte Dimethylanilin entfernt wird, und das Kondensationsprodukt als freie Base in festem körnigem Zustande zurübkbleibt. Letztere wird von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, gewaschen und nunmehr erst durch Behandeln mit Säure in Anilin und Dimethylamidobenzophenon gespalten. Zu diesem Zweck wird sie bei ungefähr 50—70° in 100 Liter Wasser und 10 kg Salzsäure unter Umrühren eingetragen. Zunächst entsteht eine tiefgelbrote Lösung, die rasch wieder entfärbt, milchig trübe wird, und nach kurzer Zeit das gebildete Dimethylamidobenzophenon krystallinisch absetzt. Durch Verdünnen mit Wasser und vorsichtiges Neutralisieren mit Natronlauge, so dafs das entstandene Anilin noch in Lösung bleibt, wird die Fällung vervollständigt.

Nach FRIEDLÄNDER[1] ist der Verlauf der Reaktion der, dafs sich durch die Kondensation des intermediär entstehenden Benzanilidchlorids und der tertiären Base Imidoderivate monosubstituierter Benzophenone bilden:

$$C_6H_5CCl_2NH_5C_6 + C_6H_5N.(CH_3)_2 = {C_6H_5 \atop N(CH_3)_2C_6H_4}\!>\!C{=}NC_6H_5 + 2HCl.$$

Erhitzt man weiter z. B. 20 kg α-Naphtanilid,[2] 40 kg Dimethylanilin und 16 kg Phosphoroxychlorid ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade, und verfährt mit der Schmelze wie so eben mitgeteilt wurde, so erhält man schliefslich Dimethylamidophenyl-α-Naphtylketon.

Phosphoroxychlorid kondensiert auch Ketone mit Aminen.[3] Versetzt man z. B. eine innige Mischung von 11 kg Tetramethyldiamidobenzophenon

$${CH_3 \atop CH_3}\!>\!N.C_6H_4{-}CO{-}C_6H_4.N\!<\!{CH_3 \atop CH_3}$$

und 10 kg Benzyl-α-naphtylamin

$$C_{10}H_7.N\!<\!{H \atop CH_2{-}C_6H_5}$$

unter gutem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur mit 7,5 kg Phosphoroxychlorid, so beginnt nach einiger Zeit die Masse Bronceglanz anzunehmen und zeigt Neigung fest zu werden. Man erwärmt nun allmählich auf 110° und hält kurze Zeit auf dieser Temperatur. Die erkaltete Schmelze wird

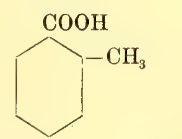
[1] *Farbenfabrikation* 1. 47. — [2] *D. R.-P.* 42853. — [3] *D. R.-P.* 69863.

gepulvert und mit 300 kg warmer 10prozentiger Salzsäure digeriert. Die filtrierte salzsaure Lösung wird in 2400 Liter Wasser gegossen, wobei sich das salzsaure Salz des entstandenen Farbstoffes abscheidet.

Manchmal mag sich auch der Zusatz von Chlorzink zum Phosphoroxychlorid nützlich erweisen. Werden 10 kg wasserfreie Gallussäure[1] mit 40 kg Dimethylanilin gemischt und hierzu 40 kg Phosphoroxychlorid in dem mit Rührer versehenen emaillierten Kessel gesetzt, so färbt sich die Mischung langsam unter selbständiger Erwärmung gelblich, allmählich geht die Färbung ins Grüne über, und plötzlich tritt heftiges Schäumen ein. Ist die erste heftige Reaktion vorüber, so werden 40 kg Chlorzink langsam zugegeben und wird weiter gerührt, bis das Aufschäumen der Schmelze aufgehört hat. Hierauf wird vorsichtig Wasser zugegeben, und die auf 200 Liter verdünnte Schmelze in 1000 Liter Wasser gegossen, wodurch sich der entstandene Farbstoff als dunkler Niederschlag ausscheidet.

In wie hohem Grade Kondensationen durch benachbarte Gruppen bei ringförmigen Körpern beeinflufst werden, bietet uns einmal wieder folgendes Patent Gelegenheit zu sehen.

Während es nicht möglich ist, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid, selbst unter Zugabe von Chlorzink, auf ein Gemisch von Benzoesäure mit tertiären aromatischen Aminen Kondensationsprodukte (Farbstoffe) in irgendwie nennenswerter Ausbeute und in reinem Zustande darzustellen, wird durch Eintritt der Methylgruppe in Orthostellung zur Karboxylgruppe der Charakter der Benzoesäure nach dieser Richtung hin so sehr verändert, dafs sie sich jetzt hervorragend zur Bildung von Kondensationsprodukten (wertvollen Triphenylmethanfarbstoffen) eignet, weil nunmehr das zukünftige Methankohlenstoffatom vorhanden ist. Solche Orthoderivate sind z. B. die o-Toluylsäure



und ihre Homologen. Bei Ausführung der Reaktion ist es vorteilhaft das tertiäre Amin im Überschufs zu verwenden.

Zum Beispiel werden 11 Teile o-Toluylsäure[2] mit 18 Teilen Phosphoroxychlorid angerührt, und darauf 70 Teile Dimethylanilin zugegeben, wobei sich die Mischung unter Erhitzen in eine dickflüssige Masse verwandelt. Diese wird abgekühlt und dann langsam unter gutem Umrühren mit 20 Teilen trockenem Chlorzink versetzt. Allmählich tritt unter Temperaturerhöhung Farbstoffbildung ein. Man rührt so lange, bis die Temperatur nicht mehr von selbst steigt, und erhitzt dann noch 2 Stunden auf dem Wasserbade.

Die dicke Schmelze wird hierauf mit kochendem Wasser aufgenommen, so viel Soda zugesetzt, dafs die freie Salzsäure gebunden ist, und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus dem Rückstand läfst sich der Farbstoff durch heifses Wasser ausziehen und aus der entstandenen mit Essigsäure etwas angesäuerten Lösung durch Kochsalz in Form gelber Krystallnadeln ausfällen.

---

[1] *D. R.-P.* 79571. — [2] *D. R.-P.* 101426.

Phosphorpentachlorid.

Einhorn[1] gelang die Abspaltung von Wasser aus dem Pyridyltrichloroxypropan und dessen Überführung in Pyridyltrichlorpropylen

$$C_5H_4N-CH_2-CH.OH-CCl_3 = C_5H_4N-CH=CH-CCl_3 + H_2O,$$

indem er das salzsaure Salz der ersten Verbindung in Gegenwart von Chloroform mit Phosphorpentachlorid über freier Flamme erhitzte. Dieses wirkte jedenfalls schützend auf die CCl_3-Gruppe, worauf er nach und nach so viel weiteres Chlorid eintrug, bis es schliefslich ungelöst blieb. Aus dem Filtrat krystallisierte hernach das salzsaure Salz der neuen Base aus.

Phosphorsäureanhydrid.

Die stark wasserentziehende Kraft des Phosphorsäureanhydrids läfst in diesem mit Recht ein brauchbares Kondensationsmittel vermuten. Versetzt man nach Kollarits und Merz[2] eine Mischung von Benzoesäure und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid, so erhält man, wie erwartet, Benzophenon:

$$C_6H_6 + C_6H_5-COOH = C_6H_5-CO-C_6H_5 + H_2O,$$

und ähnlich verhalten sich die Sulfosäuren. Erhitzt man z. B. nach Michael und Adair[3] p-Toluolsulfosäure mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid im Einschlufsrohr auf 150—170°, so kommt man in allerdings nicht sehr befriedigender Ausbeute nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown SO_2.OH\end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown SO_2-C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

zum Phenyltolylsulfon.

Übergiefst man nach Hemilian[4] P_2O_5 mit einer Lösung von Benzhydrol in reinem Benzol und erhitzt das Gemisch 4 Stunden im Einschlufsrohr (Kochen am Rückflufskühler liefert schlechte Ausbeute), wäscht aus dem Reaktionsgemisch die Phosphorsäure aus und destilliert, so erhält man ca. 50 % vom angewandten Benzhydrol an Triphenylmethan

$$\begin{matrix}C_6H_5\diagdown \\ C_6H_5\diagup\end{matrix}CH.OH + C_6H_6 = \begin{matrix}C_6H_5\diagdown \\ C_6H_5- \\ C_6H_5\diagup\end{matrix}CH + H_2O.$$

Als er an Stelle des Benzhydrols Fluorenalkohol[5] nahm, kam er zum Diphenylenphenylmethan:

$$\begin{matrix}C_6H_4\diagdown \\ | \\ C_6H_4\diagup\end{matrix}CH.OH + C_6H_6 = \begin{matrix}C_6H_4\diagdown \\ | \\ C_6H_4\diagup\end{matrix}CH-C_6H_5 + H_2O.$$

Erhitzt man nach Fischer[6] 100 g Benzoesäure, 100 g Dimethylanilin und 80—100 g Phosphorsäureanhydrid 6—8 Stunden in Einschlufsröhren auf

---

[1] *Ann.* 265. 211. — [2] *B.* 6. 537. — [3] *B.* 11. 116. — [4] *B.* 7. 1204.
[5] *B.* 11. 202. — [6] *Ann.* 206. 90.

180—200°, so erhält man Phenylketodimethylanilin, und zwar durch fraktionierte Destillation in Form von 60 g eines Öles, das beim Stehen krystallisiert

$$C_6H_5-COOH + C_6H_5.N{<}^{CH_3}_{CH_3} = C_6H_5-CO-C_6H_4.N{<}^{CH_3}_{CH_3} + H_2O.$$

Das Phosphorsäureanhydrid ist auch für intramolekulare Wasserentziehung verwendbar. So führt es ja ganz allgemein die Amide in die Nitrile über

$$R-CO.NH_2 = R-CN + H_2O.$$

Auch führten Bamberger und Goldschmidt[1] mit seiner Hilfe Zimtaldoxim in Isochinolin über. Man sollte erwarten, Chinolin zufolge folgender Synthese zu erhalten

$$C_6H_4{<}^{CH=CH}_{CH=N.OH} = H_2O + C_6H_4{<}^{CH=CH}_{N=CH}.$$

Dies unerwartete Ergebnis ist offenbar auf die spezifische Oximnatur des Zimtaldoxims zurückzuführen und unter dem Gesichtspunkt Beckmannscher Umlagerungen zu betrachten. Zunächst findet ein Platzwechsel statt zwischen der Phenylvinylgruppe $C_6H_5-CH=CH$ und dem Hydroxylradikal, dann folgt der Austritt der Elemente des Wassers:

$$\begin{array}{c}C_6H_5-CH=CH-CH\\ OH-\!-\!-\!-\!-N\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}OH-\!-\!-\!-\!-CH\\ C_6H_5-CH=CH-N\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}C_6H_4-CH\\ CH-CH-N\end{array} + H_2O.$$

Zimtaldoxim — Umlagerungsprodukt — Isochinolin

Das Besondere bei dieser Umlagerung besteht in der grofsen Masse der „wandernden“ Atomgruppe.

Zur Überführung von Zimtaldoxim in Isochinolin wurden 21 g Synzimtaldoxim vom Schmelzpunkt 138,5° in Portionen von je 7 g mit je 50 g Phosphorpentoxyd in einem Erlenmeyer auf dem Wasserbad erhitzt; zwischen 60 und 70° tritt eine ziemlich heftige, von deutlich wahrnehmbarer Farbenänderung begleitete Reaktion ein, welche, an einem Punkt beginnend, sich schnell durch die ganze Reaktionsmasse fortpflanzt. Das braune Einwirkungsprodukt wird in schwefelsäurehaltiges Wasser eingetragen und durch einen Dampfstrom von nichtbasischen Körpern (Zimtsäurenitril) befreit. Setzt man die Wasserdampfdestillation alsdann nach hinreichendem Zusatz von Natronlauge fort, so geht Isochinolin über, welches dem Destillat durch Äther entzogen und durch viertelstündiges Erwärmen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gereinigt wird. Bei abermaliger Dampfdestillation geht es nun in so reinem Zustande über, dafs es beim Abkühlen vollständig zu einer schneeweifsen Krystallmasse erstarrt. Doch beträgt die Ausbeute nur 2%.

Indem sie aber später das Aldoxim mit Phosphorpentoxyd und der dreifachen Menge ganz trockener Infusorienerde mengten, gelang es ihnen, unter Einhaltung der gegebenen Vorschrift die Ausbeute auf 10% zu steigern.

---

[1] *B.* 27. 2795.

Auch konzentrierte Phosphorsäure kann schon kondensierend wirken, wenigstens kann sowohl das wasserfreie Hydrat H_3PO_4[1] wie auch eine 60 bis 80 prozentige Lösung desselben an Stelle der Oxalsäure (siehe bei dieser) mit gleichem Erfolge zur Überführung von Amylalkohol in Amylen dienen.

Phosphortrichlorid.

Von Frankland und Duppa[2] wurde bereits gefunden, dafs das Phosphortrichlorid sich für intramolekulare Wasserentziehung eignet. Semljanitzin und Saytzeff[3] brachten 2 Mol. in eine Retorte, gaben allmählich 3 Mol. β-Oxyisobutylameisensäureäthylester zu und erwärmten auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Nach Zugabe von Wasser schwamm der entstandene Dimethylakrylsäureester als ölige Schicht oben auf:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C.OH-CH_2-COOH = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH-COOH.$$

Auch in der Technik[4] wird es verwendet. So werden 10 Teile fein gepulvertes und trockenes Tetramethyldiamidobenzophenon in 20 Teilen Dimethylanilin heifs gelöst und in die kalt gerührte Mischung Phosphortrichlorid eingetragen. Die Mischung wird sehr bald blau und dünnflüssig. Nach kurzer Zeit beginnt eine schnell fortschreitende Krystallisation in der Masse, und unter lebhafter Wärmeentwickelung, die durch Abkühlung zu mäfsigen ist, erstarrt das Ganze. Wird nach mehrstündigem Stehen das Produkt in heifsem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrom abdestilliert, so findet sich die Farbbase nunmehr im Rückstande.

Pyridin.

Die wunderbar kondensierende Kraft des Pyridins zur Gewinnung von Estern aller Art sowie von Säurecyaniden haben wir des Zusammenhanges halber bereits im Kapitel „Acylieren“ kennen gelernt. Doch wird sich seine Brauchbarkeit schwerlich nur auf diese Fälle beschränken, sondern häufig in Betracht kommen, wo die Kondensation mit dem gleichzeitigen Entstehen von einer Säure wie Salzsäure z. B. verknüpft ist.

Salzsäure.

Die Salzsäure findet sowohl als starke wie als schwache wässerige Säure und auch als alkoholische Lösung Verwendung. Zur Erleichterung der Übersicht werden wir erst Kondensationen, bei denen aliphatische und aromatische Aldehyde, dann Ketone und sodann hydroxylierte Körper beteiligt sind, besprechen, und daran innere Kondensationen sowie die Aldoldarstellung reihen.

Die Salzsäure ist bekanntlich das für die Estergewinnung zumeist verwendete Mittel, worüber wir in dem diesem Verfahren gewidmeten Kapitel bereits ausführliches hörten.

---

[1] *D. R.-P.* 66866. — [2] *Ann.* 136. 16. — [3] *Ann.* 197. 73. — [4] *D. R.-P.* 27789.

Als wasserentziehendes Mittel für sonstige Zwecke hat sie wohl zuerst CHIOZZA im Jahre 1856 erfolgreich gebraucht. Er leitete in eine Mischung von Aldehyd und Benzaldehyd Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung, beobachtete die Trübung der Flüssigkeit durch Abscheidung von Wassertröpfchen und konnte den gebildeten Zimtaldehyd gewinnen:

$$CH_3-C\lessgtr^{H}_{O} + C_6H_5-C\lessgtr^{H}_{O} = C_6H_5-CH=CH-C\lessgtr^{H}_{O} + H_2O,$$

eine Kondensationsmethode, welche noch heute vielfach in dieser Form verwendet wird.

Will man die Menge des abgeschiedenen Wassers bestimmen, welches schliefslich nach längerem Stehen sich auf den Flüssigkeiten abzusetzen pflegt, so füllt man das betreffende Gemisch in eine Bürette.

Hat man feste Körper mit Salzsäure zu kondensieren, so löst man sie etwa in Alkohol, falls er ohne Wirkung bei der Reaktion ist, oder besser in Eisessig.

Giebt man zu 27,4 Teilen o-Phenetidin und 8 Teilen Formaldehyd von 40 % 25 Teile konzentrierte Salzsäure und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so bildet sich in der Lösung nach der Gleichung

$$H-C\lessgtr^{O}_{H} + 2\,C_6H_4<^{O.C_2H_5}_{NH_2} + 2\,HCl = H_2C<^{C_6H_3.NH_2.O.C_2H_5}_{C_6H_3.NH_2.O.C_2H_5}\,2\,HCl + H_2O$$

salzsaures Diamidodiäthoxydiphenylmethan.[1] Zu seiner Gewinnung giefst man das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt in eine mit Eis gekühlte verdünnte Ammoniak- oder Natriumacetatlösung, worauf sich die freie Base als dickes Öl abscheidet, das allmählich fest wird. Das leicht in Wasser lösliche salzsaure Salz der Base wird durch Einleiten von salzsaurem Gas in die absolut ätherische Lösung der Base in Krystallen erhalten. Die freie Base krystallisiert nicht.

Werden 12 kg m-Amidokresol in 12 Liter Salzsäure von 30 % und 200 Liter Wasser gelöst, und wird die Lösung mit 3,8 kg einer 40prozentigen Formaldehydlösung versetzt, so ist nach längerem Stehen in der Kälte der Aldehydgeruch verschwunden. Man erwärmt auf 60° und fällt erst mit Soda etwa vorhandene Verunreinigungen, sodann aus dem Filtrat das gebildete Diamidodioxyditolylmethan,

$$2\,C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\ NH_2\ (2)\\ OH\ (4)\end{cases} + HCHO = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\\OH\end{cases}\\ C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\\OH\end{cases}\end{matrix} + H_2O,$$

welches hierbei in glatter Reaktion[2] entsteht.

CARO[3] fand, dafs die Hexaoxydiphenylmethandikarbonsäure auffallend leicht erhalten wird, wenn man 2 Mol. Gallussäure (Trioxybenzoesäure) und 1 Mol. Formaldehyd mit der 15fachen Menge verdünnter Salzsäure (1 : 5) auf dem Wasserbade kocht, bis sie sich als weifses Pulver abgeschieden hat.

$$HC\lessgtr^{H}_{O} + 2\,C_6H_2.(OH)_3-COOH = H_2O + CH_2<^{C_6H.(OH)_3-COOH}_{C_6H.(OH)_3-COOH}.$$

---

[1] *D. R.-P.* 70402. — [2] *D. R.-P.* 75373. — [3] *B.* 25. 946.

Claisen[1] kam zum Acetäthylidenessigester

$$CH_3-CHO + CH_3-CO-CH_2-COO.C_2H_5 = \frac{CH_3-CH}{CH_3-CO}\!\!>C-COO.C_2H_5 + H_2O,$$

als er in ein mit einer Kältemischung gekühltes Gemenge von 1 Teil Aldehyd und 3 Teilen Acetessigester salzsaures Gas bis zur Sättigung einleitete. Die Gewichtszunahme betrug schliefslich 43%. Nach 24 Stunden gofs er die Flüssigkeit auf Eiswasser. Das abgeschiedene Öl wurde noch einige Male mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen und schliefslich durch Chlorcalcium entwässert. Bei der Destillation entweicht erst viel durch Addition festgehaltene Salzsäure; hernach erhält man 70—80% des bei 210° siedenden Kondensationsproduktes.

Döbner und Miller[2] fanden, dafs, wenn man ein Gemisch von $1\frac{1}{2}$ Teilen Paraldehyd, 1 Teil Anilin und 2 Teilen roher Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, man zu Chinolinderivaten kommt, und die Chinaldinbildung schon nach einigen Stunden vollendet ist:

$$2\,CH_3-CHO + C_6H_5.NH_2 = C_9H_5N(CH_3)\ (\text{Chinaldin}) + 2\,H_2O + H_2.$$

```
          CH     CH
    HC//    \C/    \\C.H
     |       ||      |
    HC\\    /C\    //C.CH3
          CH     N
         Chinaldin
```

Der nach der Gleichung in statu nascendi vorhandene Wasserstoff wirkt sofort hydrierend auf einen Teil des Chinaldins. Das alkalisch gemachte Produkt destilliert man hernach mit Wasserdampf.

Claisen[3] löste 7 Teile β-Naphtol und 3 Teile Paraldehyd in 15 Teilen Eisessig, fügte 1 Teil rauchender Salzsäure zu und erwärmte auf dem Wasserbade. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein Öl ab, welches bald zu Krystallen von Äthylidenglykol-β-dinaphtyläther erstarrt:

$$CH_3-C\!\!<\!\!{}^{H}_{O} + 2\,C_{10}H_7.OH = \frac{C_{10}H_7O}{C_{10}H_7O}\!\!>HC-CH_3 + H_2O.$$

Während die Kondensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure zu Nitrocinnamenylameisensäure mit alkalischen Mitteln[4] nicht zu erreichen ist, indem diese Nebenwirkungen aller Art veranlassen müssen, gelingt sie leicht mit sauren. So kommt man zum Kondensationsprodukt, wenn man 10 Teile Orthonitrobenzaldehyd in 6 Teilen Brenztraubensäure unter gelindem Erwärmen löst, und nach dem Erkalten auf 10° mit Salzsäuregas sättigt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird die krystallinisch erstarrte Masse mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert

$$C_6H_4\!\!<\!\!{}^{NO_2}_{CHO} + CH_3-CO-COOH = C_6H_4\!\!<\!\!{}^{NO_2}_{CH=CH-CO-COOH} + H_2O.$$

Wie sehr auch dieses Verfahren wahrscheinlich noch der Verbesserung fähig ist, ersehen wir aus der sich anschliefsenden Gewinnung der Acetale mittels ganz verdünnter Salzsäure nach E. Fischer und Giebe.[5]

---

[1] *Ann.* 218. 172. — [2] *B.* 16. 2465. — [3] *Ann.* 237. 271 — [4] *D. R.-P.* 19768.
[5] *B.* 30. 3035.

Die Methoden, welche man bis zum Jahre 1898 für die Darstellung der Acetale aus den Aldehyden benutzte, sind entweder recht umständlich, wie der Umweg über die Dichlorverbindungen, oder ihre Anwendbarkeit ist eine beschränkte, abgesehen vom CLAISENschen Verfahren die Acetale mit Hilfe von Orthoameisensäureester darzustellen, das aber auch nicht ganz bequem ist. So läfst sich die einfachste, von GEUTHER zuerst beobachtete Methode, Erhitzen von Aldehyd und Alkohol, nur bei den aliphatischen Gliedern der Klasse benutzen und giebt auch hier keine befriedigende Ausbeute. Besser wird nach GEUTHER das Resultat bei Zusatz von Essigsäure, wie wir in diesem Kapitel bei dieser bereits hörten, aber die gleichzeitige Bildung von Essigester macht dann wieder eine besondere Reinigung nötig. Die Verwendung der Mineralsäuren bei dieser Reaktion ist ebenfalls schon von GEUTHER geprüft, aber als unvorteilhaft verworfen worden. Desgleichen haben spätere Versuche, die Acetale durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in das Gemisch von Alkohol und Aldehyd zu bereiten, in der Regel deshalb unvollkommene Resultate ergeben, weil dabei bekanntlich auch die Chloralkoholate entstehen. Am gröfsten sind die Schwierigkeiten bei den aromatischen Aldehyden. Da fanden aber die erwähnten Forscher, dafs verdünnte alkoholische Salzsäure ebenso wie für die Esterifizierung auch ein ausgezeichnetes Mittel ist, um viele Aldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe in Acetale umzuwandeln.

Um zum Diäthylacetat

$$CH_3-C\langle{}^{H}_{O} + 2\,C_2H_5.OH = CH_3-CH\langle{}^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + H_2O$$

zu gelangen, wurden 20 g Aldehyd mit 80 g Alkohol, welcher 1 % trockene Salzsäure enthielt, vermischt, wobei sofort Erwärmung eintrat. Nach 18stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, in welchem zur Neutralisation der Salzsäure Kaliumkarbonat aufgelöst war, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal mit wenig Wasser gewaschen, sodann mit Kaliumkarbonat getrocknet und fraktioniert. Die Ausbeute an Acetal betrug 27 g oder 50 % der Theorie.

Zur Darstellung von Glykodimethylacetal $HO.CH_2-CH\langle{}^{O.CH_3}_{O.CH_3}$ wurde Glykolaldehyd in Methylalkohol gelöst, welcher wiederum 1 % Salzsäure enthielt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Verwandlung beendet; denn eine Probe reduzierte die FEHLINGsche Lösung nur noch äufserst schwach. Für die Isolierung des Acetals wurde die Flüssigkeit zuerst mit gepulvertem Bleikarbonat geschüttelt, um die Salzsäure zu neutralisieren, das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit Äther ausgelaugt. Dabei blieb ein bräunlicher Sirup in verhältnismäfsig kleiner Menge zurück. Der ätherische Auszug wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet, hierauf verdunstet und der Rückstand im Vakuum aus dem Wasserbade destilliert, wobei wieder etwas Sirup zurückblieb. Das Destillat war das reine Glykoldimethylacetal.

Bei den aromatischen Aldehyden vom Typus des Bittermandelöls läfst die Methode in Bezug auf Ausbeute zu wünschen übrig. Aber auch hier macht sich der Einflufs benachbarter Gruppen geltend, indem durch Einführung stark negativer Gruppen diese Schwierigkeit wieder beseitigt wird.

Denn eine zur Gewinnung von Benzdiäthylacetal $C_6H_5—CH.(O.C_2H_5)_2$ hergestellte Mischung, welche 1 Teil Benzaldehyd und 5 Teile 1 prozentiger äthylalkoholischer Salzsäure enthielt, war nach mehrtägigem Stehen zum gröfsten Teil unverändert. Sie wurde deshalb 60 Stunden auf 100° erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl ausgeäthert; dasselbe war ein Gemisch des gesuchten Acetals mit unverändertem Aldehyd. Um letzteren zu entfernen, wurde das Rohprodukt mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem Hydroxylamin (aus Chlorhydrat und Natronlauge bereitet) 15 Minuten geschüttelt und nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge, welche das Aldoxim löst, das übrig bleibende Acetal entweder direkt abgehoben oder mit Petroläther ausgezogen. Verwendet man gewöhnlichen Äther, so wird der alkalischen Lösung auch etwas Oxim entzogen. Die Ausbeute betrug 50% des angewandten Benzaldehyds. Das Verfahren hat in diesem speziellen Falle keinen Vorzug vor dem älteren von Wicke[1] benutzten, da das dazu erforderliche Benzalchlorid ebenfalls leicht zugänglich ist.

Sehr viel leichter nun als beim Bittermandelöl erfolgt die Acetalbildung bei seinen Nitroderivaten. Es genügt, dieselben in der fünffachen Menge einprozentiger methylalkoholischer Salzsäure zu lösen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um den Aldehyd umzuwandeln. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Dimethylacetal als gelbes Öl ab. Dasselbe wird ausgeäthert, mit Kaliumkarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert.

Anders wie der Benzaldehyd verhalten sich auch diejenigen Aldehyde, bei denen die Aldehydgruppe nicht unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist. Denn Phenylacetaldehyd, Zimt- und Hydrozimtaldehyd[2] werden fast ebenso leicht wie die rein aliphatischen Verbindungen acetalisiert.

Über das Verhalten des Benzaldehyds in Salzsäuregegenwart gegenüber Aminen belehrt uns folgendes Patent.

Man kannte lange Zeit nur einen Weg zur Gewinnung alkylierter Benzhydrole,[3] der darin bestand, dafs die entsprechenden Ketonbasen reduziert werden. Seit 1888 kann man aber solche Hydrolbasen durch die direkte Vereinigung, also aldolartige Bindung, gleicher Moleküle aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen,[4] z. B.:

$$C_6H_5—CHO + C_6H_5.N.(CH_3)_2 = C_6H_5—CH.OH—C_6H_4.N.(CH_3)_2,$$

erhalten. Die aromatischen Aldehyde liefern bekanntlich mit den aromatischen Basen bei Gegenwart von Chlorzink und anderen wasserentziehenden Mitteln die Leukokase des Triphenylmethans

$$C_6H_5—C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix} + 2C_6H_5.N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} = C_6H_5—C\begin{matrix}\diagup C_6H_4.N<^{CH_3}_{CH_3}\\ —H\\ \diagdown C_6H_4.N<^{CH_3}_{CH_3}\end{matrix} + H_2O,$$

indem 1 Mol. des Aldehyds mit 2 Mol. der Base in Reaktion tritt. Wenn die Basen aber mit den Aldehyden bei Gegenwart von überschüssiger Mineral-

[1] *Ann.* 102. 364. — [2] *B.* 31. 1989. — [3] *D. R.-P.* 27032. — [4] *D. R.-P.* 45806.

säure erwärmt werden, findet eine Vereinigung des Aldehyds und der Base zu gleichen Molekülen statt. Die Hydrolbildung tritt jedoch nur ein, wenn ein Überschufs von Säure angewendet wird. Derselbe darf ebenso wie die Verdünnung in weiten Grenzen schwanken. So genügen 5 Teile Salzsäure auf 1 Teil Aldehyd, um bei Gegenwart eines Amins die Bildung der Hydrolbase herbeizuführen. Doch ist es zur Erzielung reinerer Produkte zweckmäfsig, einen gröfseren Überschufs zu wählen, nämlich auf 1 Teil Aldehyd 20 Teile Salzsäure von 21° B. oder 20 Teile Schwefelsäure von 66° B., welche mit ungefähr dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist.

So wird denn die Darstellung des p-Nitrodimethylamidobenzhydrols folgende: 15,1 kg p-Nitrobenzaldehyd, 12,1 kg Dimethylanilin, 300 kg Salzsäure (21° B.) werden ca. 40 Stunden auf 100° erhitzt. Alsdann wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten filtriert. Die Lösung wird neutralisiert, und das in gelben Flocken ausgeschiedene p-Nitrodimethylamidobenzhydrol $NO_2 . C_6H_4—CH . OH—C_6H_4 . N(CH_3)_2$ abfiltriert.

Den Übergang zu den Ketonkondensationen bilde die Beyersche[1] Synthese alkylierter Chinoline, welche auf der Kondensation primärer aromatischer Amine mit ungesättigten Ketonen oder mit Gemischen von Ketonen und Aldehyden mittels Salzsäure beruht. Das *αγ*-Dimethylchinolin,[2] speziell

```
         CH      C.CH3
HC/    \C/    \CH
  |      |      |
HC\    /C\    /C.CH3   ,
         CH      N
```

erhielt er nach folgendem Verfahren: In das der Gleichung

$$CH_3—CHO + CH_3—CO—CH_3 = CH_3—CH{=}CH—CO—CH_3 + H_2O$$

entsprechende Gemisch von Paraldehyd und Aceton, wobei von letzterem ein kleiner Überschufs angewandt war, leitete er trockenes Salzsäuregas unter Abkühlen bis zur Sättigung ein und liefs das Gemisch einen oder zwei Tage stehen. Alsdann gofs er es allmählich zu einer Lösung von Anilin in dem doppelten Gewicht konzentrierter Salzsäure. Das Gewicht des Anilins wählt man so, dafs im Verhältnis zur Gleichung (siehe weiterhin) ein mäfsiger Überschufs des Aldehyd-Acetongemisches vorhanden ist. Alsdann erwärmt man das Gemenge mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Gewöhnlich wandte Beyer 120 g Paraldehyd auf 200 g Aceton, 200 g Anilin und 400 g konzentrierte Salzsäure an. Die Ausbeute an Base ist eine gute. Man erhält sie wohl nach der Gleichung

$$CH_3—CHO + CH_3—CO—CH_3 + C_6H_5NH_2 = C_{11}H_{11}N + 2H_2O + 2H.$$

Zu ihrer Abscheidung destilliert man erst im Dampfstrom zur Entfernung fremder flüchtiger Produkte. Hierauf werden nach Zugabe von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion in gleicher Weise die basischen Produkte über-

---

[1] *B.* 20. 1767. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 33. 401.

getrieben. Die Basen löst man in Alkohol, und nach Zugabe von alkoholischer Pikrinsäurelösung fällt nunmehr pikrinsaures Dimethylchinolin aus, welches mit Alkohol gewaschen wird. Indem man es durch Natronlauge zerlegt und wiederum die freie Base mit Wasserdampf übertreibt, erhält man letztere in reinem Zustande.

Auch in der Pyrrolreihe vollziehen sich an die Chinolinsynthesen erinnernde Kondensationen. So teilt Baeyer[1] mit, dafs, wenn man 1 Teil Pyrrol in 10 Teilen reinem Aceton löst und einen Tropfen Salzsäure zufügt, die Flüssigkeit sich färbt und nach einigen Minuten ins Sieden kommt. Kühlt man jetzt rasch ab, so scheiden sich bald nach der Gleichung

$$2\,CH_3{-}CO{-}CH_3 + 2\,C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2\,H_2O + H_2$$

Krystalle des Körpers $C_{14}H_{16}N_2$ ab.

Salzsäure bewirkt aber auch die Kondensation zwischen kompliziert zusammengesetzten Ketonen mit komplizierteren Ringsystemen. E. Fischer[2] hat im Jahre 1887 angegeben, dafs sich Aldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe mit Methylketol leicht kondensieren, wobei ein Molekül des Aldehyds mit 2 Mol. des Ketols zusammentritt, z. B. aus Benzaldehyd und Methylketol Benzylidendimethylketol entsteht,

CH

C_6H_5—CHO + 2 [Benzolring mit ankondensiertem Fünfring] C—CH_3

NH

H C_6H_5

C———C———C

= [Ring] C—CH_3 H_3C—C [Ring] + H_2O,

NH HN

während Ketone in diesem Falle viel langsamer als Aldehyde reagieren. Im Jahre 1900 ist jedoch die Beobachtung[3] gemacht worden, dafs speziell Ketone vom Typus des p-Diamidobenzophenons die Fähigkeit besitzen, sich ebenfalls glatt und leicht mit ihm zu vereinigen. Die Reaktion dieser Ketone mit dem Methylketol findet schon ohne jedes stärkere Kondensationsmittel wie Phosphoroxychlorid in wässeriger oder alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure auf dem Wasserbade statt, oder wenn man die Komponenten mit 30 prozentiger Salzsäure übergiefst, und die erhaltene Lösung 10 bis 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst. Es entstehen dann direkt die chlorwasserstoffsauren Salze von Farbbasen. Die gleichen Farbstoffe kann man auch dadurch erhalten, dafs man statt der Ketone die entsprechenden Hydrole mit Methylketol kondensiert, und die hierbei entstehenden Leukoverbindungen zu den Farbstoffen oxydiert.

So löst man 2,1 kg p-Diamidobenzophenon und 1,3 kg Ketol in 20 kg Alkohol in der Wärme, setzt 5 kg konzentrierte Salzsäure hinzu, und erwärmt

---

[1] *B.* 19. 2184. — [2] *Ann.* 242. 372. — [3] *D. R.-P.* 121837.

auf dem Wasserbade nahezu zum Sieden. Die Lösung färbt sich dabei allmählich violettrot, und der Kondensationsprozefs ist in ca. 3 Stunden beendet. Der Alkohol wird jetzt zur Hälfte abdestilliert, und die Flüssigkeit in mit Eis und Kochsalz versetztes Wasser eingerührt, worauf sich der Farbstoff abscheidet.

Zur Darstellung von Leukobasen nach dieser Methode löst man z. B. 3,3 kg Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit 1,3 kg Methylketol

$$\left.\begin{matrix}\frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}N.C_6H_4 \\ \frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}N.C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C \left\langle\begin{matrix}OH \\ H\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH \\ NH\end{matrix}\right\rangle C{-}CH_3$$

$$= \frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}N.H_4C_6{\diagdown}\overset{H}{C}{\diagup}C_6H_4.N{<}\frac{C_2H_5}{C_2H_5}, \quad C \text{ an } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C \\ NH\end{matrix}\right\rangle C{-}CH_3 \quad + H_2O$$

in 10 kg Alkohol, und versetzt nach dem Abkühlen allmählich mit 4 kg 30 prozentiger Salzsäure. Die Kondensation findet sehr schnell statt. Nach dem Eingiefsen in Wasser wird die Leukobase mit Natriumacetat ausgefällt. (Zur Oxydation, um das gleich anzufügen, werden 4,4 kg von ihr in 7,5 kg konzentrierter Salzsäure und 50 Liter Wasser heifs gelöst, 5 kg Kochsalz zugegeben, und unter Umrühren nach und nach so viel einer Eisenchloridlösung zutropfen gelassen, bis der sich krystallinisch ausscheidende Farbstoff sich nicht mehr vermehrt.)

Nach Dianin[1] kondensieren sich die Ketone der Fettreihe in Gegenwart von rauchender Salzsäure leicht mit Phenol unter Bildung von zweiatomigen Phenolen. Die günstigste Temperatur für diese Reaktion liegt zwischen 40 und 60°. Je gröfser die Menge der zugesetzten Salzsäure, und je geringer das Molekulargewicht des angewandten Ketons ist, desto rascher verläuft die Kondensation, doch darf der Säurezusatz ein gewisses Maximum nicht übersteigen. Als geeignetster Weg zur Darstellung des Dimethylparadiphenolmethans erwies es sich, ein Gemisch von 220 g Aceton, 1600 g Phenol und 1800 ccm Eisessig mit 600 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu versetzen und das Ganze verschlossen bei 40—50° stehen zu lassen.

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CO + 2C_6H_5.OH = \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}\frac{C_6H_4.OH}{C_6H_4.OH} + H_2O.$$

Nach 24 Stunden kühlt man ab, sammelt die sich ausscheidenden Krystalle, läfst das Filtrat wiederum bei 40—50° stehen u. s. f.

Erhitzt man das Gemenge 2 Tage im Einschlufsrohr auf 80—90°, so ist schon in dieser Zeit die Umsetzung völlig beendet.

---

[1] *B.* 25. R. 334.

Auch ist Salzsäure zur Kondensation zwischen mehrwertigen Phenolen komplizierterer Ringe und Aminen geeignet.

Bei der Kondensation mit Borsäure (siehe dort) erfuhren wir bereits, dafs auch Salzsäure zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone[1] dienen kann. Dabei wird sich das Amin mit der Salzsäure verbinden, also in Form eines Salzes zur Anwendung kommen. Man erhitzt daher z. B. zur Darstellung von monoanilinsubstituiertem Purpurin 10 kg trockenes gepulvertes Purpurin, 50 kg salzsaures Anilin und 50 kg Anilin unter Umrühren auf 150°, bis in einer entnommenen Probe kein unverändertes Purpurin mehr nachweisbar ist, was nach $1^1/_2$—2 Stunden der Fall sein wird. Hierbei geht die anfänglich braungelbe Farbe der Schmelze in Bläulichrot über, und ein Teil des Reaktionsproduktes scheidet sich schon während der Operation, in reichlicher Menge hernach beim Erkalten der Schmelze, in Form von messinggelben Krystallen ab.

Das überschüssige Anilin wird durch Abtreiben mit Wasserdampf oder durch Ausziehen mit verdünnten Säuren entfernt und das zurückbleibende in Wasser unlösliche Reaktionsprodukt getrocknet. Letzteres läfst sich aus heifsem Anilin gut umkrystallisieren. Man nahm mit Recht an, dafs seine Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_7O_4(NHC_6H_5)$ entspricht und dafs es daher nach der Gleichung

$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + C_6H_5NH_2 = C_{14}H_5O_2(OH)_2(NHC_6H_5) + H_2O$$

entstanden sei. Doch hat sich später[2] bei Reduktionsversuchen ergeben, dafs die Einwirkung des Anilins nicht wie die des Ammoniaks zu dem in α_1 substituierten

$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + NH_3 = C_6H_4\begin{matrix}-CO-\\-CO-\end{matrix}C_6H(NH_2)(OH)_2 + H_2O$$

(Strukturformel: Anthrachinon mit NH_2 in α-Stellung, OH in β- und α-Stellung: NH₂ oben, OH rechts, OH unten)

Aminopurpurin, sondern zu dem in β_1 substituierten

$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_4\begin{matrix}-CO-\\-CO-\end{matrix}C_6H(OH)(NHC_6H_5)(OH) + H_2O$$

(Strukturformel: OH oben, NHC_6H_5 rechts, OH unten)

Anilidopurpurin führt, also die Kondensation an verschiedenen Stellen des Ringes erfolgt.

In den bei der Krystallisation resultierenden Anilin-Mutterlaugen finden sich kleine Mengen von dianilinsubstituiertem Purpurin $C_{14}H_5O_2(OH)(NHC_6H_5)_2$, das man aber besser mittels Borsäure (siehe deshalb dort) darstellt.

Auch das $\alpha_1\beta_1\alpha_3\alpha_4$-Tetraoxynaphtalin, die Leukoverbindung des Naphtazarins, läfst sich leicht mit aromatischen Aminen unter Anwendung von Salzsäure kondensieren. Auch hier genügt schon die Anwendung der salzsauren

[1] *D. R.-P.* 86150. — [2] *D. R.-P.* 95271.

Salze der Amine, um den Eintritt der Aminreste an Stelle von Hydroxylgruppen zu bewirken.

Man verrührt z. B. 10 kg $\alpha_1 \beta_1 \alpha_3 \alpha_4$-Tetraoxynaphtalin in 100 kg Anilin und unter Zusatz von 20 kg salzsaurem Anilin[1] so lange bei einer Temperatur von 80—120°, bis sich in der Schmelze kein Leukonaphtazarin mehr nachweisen läfst. Beim Eingiefsen in verdünnte Salzsäure scheidet sich das nunmehr stickstoffhaltige Leukoprodukt als schwarzes Pulver aus, das in Wasser und wässerigen Alkalien unlöslich ist. Zur Oxydation, d. h. zur Überführung in den Farbstoff, wird es in Anilin oder einem anderen entsprechenden Lösungsmittel gelöst, alkoholische Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion zugegeben, und so lange Luft durchgeleitet, bis die ursprünglich bräunliche Farbe in reines Blau umgeschlagen ist. Durch Eingiefsen in Salzsäure fällt dann der Farbstoff als blauschwarzes Pulver aus, welches durch Sulfieren in einen wasserlöslichen Farbstoff übergeführt wird.

Die Brauchbarkeit der Salzsäure für innere Kondensationen ersehen wir aus folgender Arbeit Täubers,[2] der auf diesem Wege von Tolidinderivaten aus zu Karbazolderivaten kam. So lieferte ihm das zehnstündige Erhitzen von 1 Teil salzsaurem m-Diamidotolidin mit 5 Teilen 20prozentiger Salzsäure im geschlossenen Apparat auf 180°, das nach der Gleichung

CH$_3$ CH$_3$ CH$_3$ CH$_3$

NH_2—[Ring]—[Ring]—NH_2 = NH_2—[Ring]—[Ring]—NH_2 + NH_3

NH$_2$ NH$_2$ NH

entstehende Diamidodimethylkarbazol als krystallinisches salzsaures Salz, welches sich sogleich aus der Lösung ziemlich vollständig ausscheidet.

Thiele und Dimroth[3] sahen sich hierdurch veranlafst zu untersuchen, ob dieser Synthese entsprechend o-Diamidostilben

H H

CH═CH C═C

[Ring] [Ring] = [Ring] [Ring] + NH_3

NH$_2$ NH$_2$ NH

einen siebengliedrigen Ring liefern würde.

Das Experiment ergab ein ganz unerwartetes Resultat. Mit wässeriger Salzsäure im Rohr liefert das o-Diamidostilben nur unerquickliche Produkte, erhitzt man dagegen gleiche Moleküle der Base und ihres Chlorhydrats in

[1] *D. R.-P.* 94395. — [2] *D. R.-P.* 58165 und *B.* 24. 200.
[3] *B.* 28. 1411.

trockenem Zustande, so wird bei ca. 170° Anilin abgespalten unter Bildung von Indol:

$$C_6H_4(NH_2)\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_4.NH_2 = C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH + C_6H_5.NH_2.$$

So gewaltsam diese wohl ohne Analogie dastehende Reaktion auch erscheint, so geht sie unter geeigneten Umständen doch vollkommen quantitativ vor sich, und dürfte unter den zahlreichen Bildungsweisen des Indols, welche alle sehr geringe Ausbeuten geben, als Darstellungsmethode sicher den Vorzug verdienen.

Werden Base und Chlorhydrat des allein in gröfseren Mengen zugänglichen trans-Diamidostilbens in molekularen Mengen gemischt und im Ölbad auf 170—180° erhitzt, so schmilzt die Masse zu einem braunen, stark nach Indol riechenden Öl. Durch Dampfdestillation der schwach angesäuerten Mischung läfst sich dieses in reinem Zustand isolieren; im Rückstand ist Anilin nachweisbar. Doch ist die Ausbeute schlecht infolge der Einwirkung des Anilinchlorhydrats auf das säureempfindliche Indol. Läfst man dagegen die Reaktion im Vakuum vor sich gehen, so dafs das Indol sofort aus der Reaktionsmasse abdestilliert, so sind die Ausbeuten bei Anwendung reiner Materialien quantitativ.

Ein Gemisch gleicher Moleküle des trans-Diamidostilbens und seines entwässerten Bichlorhydrats wird in einer Retorte im Paraffinbade im Vakuum erhitzt. Bei 170° verschwindet die gelbe Farbe des freien Diamidostilbens, indem sich ein Monochlorhydrat bildet, die Mischung wird weifs, sintert ohne zu schmelzen etwas zusammen, zugleich geht Indol mit Anilin gemischt als farbloses Öl über. Nach etwa $^3/_4$ Stunden, während deren die Temperatur auf 185° gesteigert wird, ist die Reaktion beendet. Da im Vakuum das zuerst entstandene salzsaure Anilin,

$$C_6H_4(NH_2)\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_4.NH_2.HCl = C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH + C_6H_5.NH_2.HCl,$$

sich mit dem noch vorhandenen Diamidostilbenmonochlorhydrat in Anilin und Bichlorhydrat umsetzt, so bleibt die ursprünglich angewandte Menge Bichlorhydrat in der Retorte zurück und zwar vollkommen rein, ohne jede Spur eines Nebenproduktes, während der als freie Base angewandte Anteil sich ganz glatt in Indol und Anilin zerlegte. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und die mit Kochsalz gesättigte Lösung mit Dampf destilliert, wobei das Indol rasch in grofsen Blättern vom Schmelzpunkt 52° übergeht, welche alle charakteristischen Indolreaktionen zeigen. Ausbeute 96 % der Theorie, ungerechnet den Anteil, welcher sich dem überdestillierten Wasser mit Äther entziehen läfst. Im Destillationsrückstand ist das Anilin leicht nachweisbar.

Die Mischung von Diamidostilben und salzsaurem Salz braucht nicht molekular zu sein. Da ja sämtliches Chlorhydrat zurückbleibt, genügt eine geringe Quantität desselben zur Überführung gröfserer Mengen Base in die Reaktionsprodukte. Die praktische Ausführung jedoch leidet an dem Übelstand, dafs die Masse dann schmilzt und das Indol durch die innigere Berührung mit dem Salz zum Teil verharzt wird.

Engler und Berthold[1] haben Salzsäure zur inneren Kondensation des Acetophenons verwendet. Als sie trockene Salzsäure in Acetophenon leiteten, wurde sie stark absorbiert. Nach mehrtägigem Stehen in lauwarmer Temperatur schieden sich reichlich Krystalle von Triphenylbenzol (?) aus.

$$3(C_6H_5.CO.CH_3) = C_{24}H_{18} + 3H_2O.$$

Erneutes Einleiten von Salzsäure in die Mutterlauge führt wiederum zu ihrer Ausscheidung, so dafs man auf diesem Wege ca. 60 % des Ausgangsmaterials ins Kondensationsprodukt umwandeln kann.

Hieran soll sich nun noch die Aldolsynthese von Würtz, sowie die Gewinnung künstlicher Glukoside durch Fischer schliefsen.

Würtz[2] erhielt bekanntlich — zu der Arbeit durch theoretische Spekulationen Baeyers[3] „Über die Bedeutung der Wasserentziehung für das Pflanzenleben“ veranlafst — durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd Aldol. Dazu mischte er[4] gleiche Teile Acetaldehyd, Salzsäure von 21° B. und Wasser bei 0°, und liefs 3 Tage in hellem Lichte stehen. Neutralisiert man jetzt mit Krystallsoda, und extrahiert mit Äther, so geht in diesen das Aldol über, welches im Vakuum bei 20 mm zwischen 90 und 105° siedet. Ausbeute 407 g Aldol aus 2 kg Aldehyd.

$$CH_3{-}CHO + HCl = CH_3{-}CH.OH.Cl$$

und

$$CH_3{-}CH.OH.Cl + CH_3{-}CHO = CH_3{-}CH.OH{-}CH_2{-}CHO + HCl.$$

Formaldehyd[5] CH_2O kondensiert sich, wie er fand, aber nicht auf diesem Wege. Dessen Kondensation auf das sechsfache zu $C_6H_{12}O_6$ zur Formose,[6] welche theoretisch so sehr interessant ist, weil diese doch als Kohlehydrat in die Zuckergruppe fällt, gelang erst Löw[7] vermittelst Kalkmilch (siehe Seite 634).

Später hat bekanntlich Bab[8] gezeigt, dafs sich Formaldehyd auch bei der Reduktion der Kohlensäure im Sonnenlicht bildet, so dafs hiermit der für die Pflanzenphysiologie so wichtige Übergang der Kohlensäure in Glykoside auch im Laboratorium durchgeführt ist.

Wie E. Fischer[9] fand, kondensiert Salzsäure Zucker z. B. Traubenzucker mit Alkoholen

$$C_6H_{12}O_6 + CH_3.OH = C_6H_{11}O_6{-}CH_3 + H_2O$$

und er gelangte so zu künstlichen Glykosiden. Verwendet man an Stelle von Alkoholen aber Thioalkohole,[10] so treten von diesen 2 Mol. in Wirksamkeit und man erhält z. B. aus Traubenzucker

$$C_6H_{12}O_6 + 2C_2H_5.SH = C_{10}H_{22}O_5S_2 + H_2O$$

---

[1] *B.* 7. 1123. — [2] *J. B.* 1872. 449. — [3] *B.* 3. 68. — [4] *J. B.* 1881. 599.
[5] *B. Par.* 31. 434. — [6] *B.* 23. 2126. — [7] *J. pr. Ch.* 2. 33. 327.
[8] *Cr.* 116. 1389. — [9] *B.* 26. 2400. — [10] *B.* 27. 675.

das Glukosäthylmerkaptal. Dazu wird der Traubenzucker in rauchender Salzsäure gelöst, und z. B. zur in Eis gekühlten Lösung das Äthylmerkaptan gegeben, das sich bei fortgesetztem Schütteln löst, worauf die neue Verbindung bald auskrystallisiert.

Schwefel.

Der Schwefel ist imstande, unter Fortnahme von je einem Wasserstoffatom aus zwei Ringen, welche Atome als H_2S entweichen, sich in die Verbindungen hineinzuschieben; und nun diese beiden Reste seinerseits festzuhalten, oder auch diese beiden Reste direkt zu kondensieren.

Zur Gewinnung von Thioanilin erhitzt man nach MERZ und WEITH[1] 50 g Anilin und 17 g Schwefel

$$2\,C_6H_5.NH_2 + 2\,S = S{<}{\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}} + H_2S$$

auf 150—160°, und fügt hernach zur Bindung überschüssigen Schwefels Bleiglätte zu. Darauf wird das Produkt mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Überschufs des Anilins mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst. Nachdem von etwas ungelöstem abfiltriert ist, wird durch wenig Ätznatron noch ein wenig Harz und darauf durch dessen weitere Zugabe das Thioanilin gefällt. Zu seiner weiteren Reinigung löst man es in Ätheralkohol und fällt es aus dieser Lösung durch Schwefelsäure als Thioanilinsulfat aus.

ZIEGLER[2] erhielt aus Diphenylmethan und Schwefel Tetraphenyläthylen.

$$2\,{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}}{>}CH_2 + 2\,S = {\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}}{>}C{=}C{<}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}} + 2\,H_2S\,.$$

Im ersteren Falle ist also Schwefel zugleich mit in die organische Verbindung eingetreten, im letzteren nicht. Als er äquivalente Mengen Schwefel und Diphenylmethan zusammen erwärmte, löste sich der Schwefel bei einer Temperatur von über 110° nach und nach im Diphenylmethan auf. Bei 150° ist die Lösung eine vollständige und aus der kaum gelblichen Flüssigkeit krystallisiert der Schwefel beim Erkalten in prächtigen Krystallen unverändert aus. Steigert man aber die Temperatur, so fängt die Lösung über 200° an, sich langsam dunkler zu färben, indem gleichzeitig Schwefelwasserstoff entweicht. 20 g Diphenylmethan wurden mit 8 g Schwefel im Ölbad auf 240—250° erwärmt. Nachdem sich nach einigen Stunden die erst sehr lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung verlangsamt hatte, wurde die Temperatur noch mehrere Stunden auf 170° (Temperatur der Flüssigkeit) gehalten. Dabei entweichen noch beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, ohne dafs jedoch die Flüssigkeit, weil der Siedepunkt des Diphenylmethans 263° ist, mehr ins Sieden gerät. Nach zehnstündigem Erhitzen hatte die Gasentwickelung fast vollständig aufgehört und war die Schmelze, deren Temperatur in der letzten Stunde noch auf 290° gesteigert wurde, beendigt. Dieselbe erstarrte beim Erkalten zu einem schwarzbraunen krystallinischen Kuchen. Zur Reinigung wurde sie mit 50 ccm Äther in einer Reibschale zerrieben. Dabei gehen eine geringe Menge von unverändertem Diphenylmethan und die braunen Schmieren

---

[1] *B.* 4. 384. — [2] *B.* 21. 780.

in Lösung. Die zurückbleibenden Krystalle wurden abgesaugt und mit etwas Äther nachgewaschen. Das Produkt stellte so ein grauweifses krystallinisches Pulver dar, dessen Menge 15 g betrug, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol rein war.

Diese Methode ist z. B. der älteren Methode der Darstellung des Tetraphenyläthylens nach BEHR,[1] die im Erhitzen von Benzophenonchlorid mit molekularem Silber (siehe dort) besteht, bei weitem vorzuziehen.

Schwefelsäure.

Die stark wasseranziehende Kraft der konzentrierten Schwefesäure läfst in ihr ein sehr brauchbares Kondensationsmittel vermuten, was sie denn auch in der That ist. Doch sei gleich bemerkt, dafs auch verdünntere Säure sich für diesen Zweck eignen kann.

Zur Erleichterung der Übersicht werden wir erst Kondensationen, bei denen aliphatische und aromatische Aldehyde bezw. Ketone in Betracht kommen, besprechen. Hierauf sollen die folgen, an denen hydroxylierte Körper beteiligt sind. Daran schliefsen sich Fälle, in denen verdünnte Schwefelsäure zur Anwendung gelangt. Sodann gehen wir zu solchen über, wo mit dieser Art der Kondensation zugleich eine Sulfierung oder Oxydation verbunden worden ist. Danach kommen wir zu inneren Kondensationen. An diese wollen wir die Chinolinsynthese nach SKRAUP reihen, und schliefslich werden wir Fälle besprechen, in denen die Schwefelsäure eine der Kondensation entgegengesetzte Wirkung ausübt, indem gerade sie Körper veranlafst, einmal die Elemente des Wassers aufzunehmen.

Die ehemals ziemlich schwierige Beschaffung von Formaldehyd H—CHO veranlafste häufig an seiner Statt das in vieler Beziehung ähnlich reagierende Methylal $H—CH(OCH_3)_3$ zu nehmen. Heute ist ja Formaldehyd bequem käuflich zu haben. v. BAEYER[2] kam so zum Diphenylmethan, dafs er Methylal und Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte

$$H-C\begin{cases}H\\OCH_3\\OCH_3\end{cases} + 2C_6H_6 = H-C\begin{cases}H\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} + 2CH_3.OH.$$

Aus den Arbeiten v. BAEYERS ist daher lange bekannt, dafs sich Formaldehyd leicht mit den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe kondensieren läfst. Da nun im allgemeinen die Nitrogruppe den Eintritt weiterer Substituenten erschwert — so wirken z. B. die Halogene leicht auf Benzol ein, während sie unter gleichen Bedingungen nicht mit Nitrobenzol reagieren, und weiter läfst sich wohl das Benzol, aber nicht das Nitrobenzol, mit Nitrobenzaldehyd kondensieren — so war es zweifelhaft, ob Formaldehyd, der sich, das sei hier gleich erwähnt, sonst in Bezug auf seine Kondensationsfähigkeit so ziemlich analog dem Nitrobenzaldehyd verhält, mit Nitrokörpern reagieren würde. Doch ergiebt der Versuch ein günstiges Resultat, indem der Formaldehyd sich leicht mit den Nitroderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe kondensiert, wenn man ein Gemisch der betreffenden Körper, in

[1] *B.* 3. 752 und *Ann.* 235. 221. — [2] *B.* 6. 221.

konzentrierter Schwefelsäure gelöst, längere Zeit stehen läfst bezw. schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Allzustarkes Erwärmen beeinträchtigt die Reinheit der entstehenden Produkte in hohem Grade. So erhält man auf diesem Wege aus Formaldehyd und

$$H-C{<}^{O}_{H} + {}^{C_6H_5.NO_2}_{C_6H_5.NO_2} = {}^{H}_{H}{>}C{<}^{C_6H_4.NO_2}_{C_6H_4.NO_2} + H_2O$$

Nitrobenzol das Dinitrodiphenylmethan.[1] Die so entstandenen Methane lassen sich am leichtesten durch Umkrystallisieren aus konzentrierter Schwefelsäure und darauf folgende Krystallisation aus Alkohol oder Benzol in den chemisch reinen Zustand überführen.

Schwefelsäure kondensiert z. B. weiter auch Formaldehyd mit o-Nitrophenol zu dem entsprechenden Diphenylmethanabkömmling.[2] Man trägt z. B. in 200 Teile konzentrierte Schwefelsäure unter Eiskühlung und gutem Umrühren zunächst 56 Teile (2 Mol.) o-Nitrophenol und dann allmählich 15 Teile Formaldehyd als 40 prozentige wässerige Lösung ein. Nach längerem Digerieren unter Erwärmen bis auf 50° wird die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, allenfalls unverändertes o-Nitrophenol mit Wasserdampf übergetrieben, und der zurückbleibende feste gelbe Körper, das Dinitrodioxydiphenylmethan

$$2\,C_6H_4{<}^{NO_2}_{OH} + H-CHO = {}^{H}_{H}{>}C{<}^{C_6H_3.NO_2.OH}_{C_6H_3.NO_2.OH} + H_2O,$$

abfiltriert, und hernach aus Xylol umkrystallisiert.

Ganz wie o-Nitrophenol verhalten sich bei diesem Verfahren o-Nitrophenetol sowie p-Nitrophenol,[3] p-Nitrophenetol, m-Nitrophenol[4] und m-Nitrophenetol.

Wie mit Benzol kondensiert sich Formaldehyd auch mit Naphtalin. So erhielt Grabowski[5] durch allmähliches Zugeben von 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure zu einer Lösung von 5 Teilen Naphtalin und 1 Teil Methylal in 20 Teilen Chloroform

$$H-CH.(O.CH_3)_2 + 2\,C_{10}H_8 = {}^{H}_{H}{>}C{<}^{C_{10}H_7}_{C_{10}H_7} + 2\,CH_3.OH$$

das Dinaphtylmethan.

Weniger als der Acetaldehyd hat sein dreifach gechlortes Derivat das Chloral zu derartigen Synthesen Verwendung gefunden.

So brachte Baeyer[6] ein Gemisch von 2 Mol. Benzol und 1 Mol. Chloral mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure zusammen. Allmählich erwärmt sich die Masse beim Umschütteln, weshalb man kühlt. Darauf giefst man die oben schwimmende, blau gefärbte Schicht ab und schüttelt von neuem mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure, bis alles zu einem Krystallbrei wird, welchen man mit Wasser wäscht und durch Umkrystallisieren reinigt.

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} + 2\,C_6H_6 = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CH{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} \end{matrix} + H_2O.$$

Die Ausbeute an dem auf diesem Wege sich bildenden Trichlordiphenyläthan ist quantitativ.

---

[1] *D. R.-P.* 67001. — [2] *D. R.-P.* 72490. — [3] *D. R.-P.* 73946.
[4] *D. R.-P.* 73951. — [5] *B.* 7. 1605. — [6] *B.* 5. 1098.

Jäger[1] löste in 1 Mol. Chloral 2 Mol. Thymol auf, und brachte unter guter Kühlung und Umrühren etwa die vier- bis fünffache Menge Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt war, zu.

$$CCl_3{-}CHO + 2\,C_{10}H_{13}.OH = CCl_3{-}CH{<}^{C_{10}H_{12}.OH}_{C_{10}H_{12}.OH} + H_2O\,.$$

Allmählich schied sich das Dithymyltrichloräthan als weiche Masse ab, die im Wasser körnig wurde.

Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich also nach v. Baeyers Untersuchungen bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, indem das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe gegen zwei Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht wird. Diese Eigenschaft der Aldehydgruppe zeigt sich aber nicht ohne weiteres, wenn dieselbe mit Benzol in Verbindung tritt; so liefert Formaldehyd mit der gröfsten Leichtigkeit Diphenylmethan, während Benzaldehyd ohne Einwirkung auf Benzol ist. Tschacher[2] hat dann gefunden, dafs man diese hindernde Wirkung der Phenylgruppe durch Nitrierung derselben aufheben kann, indem Metanitrobenzaldehyd sich mit Benzol, Toluol u. s. w. nach Baeyers Methode leicht kondensieren läfst. Das Benzolkondensationsprodukt — Metanitrotriphenylmethan — ist ein langsam krystallisierendes Öl, welches beim Umkrystallisieren aus Ligroin in Krystallen erhalten wird.

Stolz[3] hat weiter gefunden, dafs auch der Paranitrobenzaldehyd zu derartigen Kondensationen brauchbar ist, und benutzt dieses folgender Art, um zum Mononitroparatriphenylmethan oder seinen Homologen zu kommen. Er mischt z. B. 5 Teile Paranitrobenzaldehyd und 20 Teile Benzol (Toluol, Xylol) mit 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, und läfst unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis der Paranitrobenzaldehyd verschwunden ist, was bei Anwendung kleinerer Mengen bis zu zwei Tagen erfordert. Nach dem Zusatz von Wasser wird dann das Benzol abdestilliert, und das ausgeschiedene Mononitrotriphenylmethan aus Alkohol umkrystallisiert.

CHO

$$C_6H_4 + 2\,C_6H_6 = H{-}C{-}C_6H_5 + H_2O.$$

NO_2 NO_2

Nach Art der Nitrobenzaldehyde verhält sich auch der Dichlorbenzaldehyd.

Erwärmt man 60 Teile Monomethyl-o-toluidin mit 44 Teilen Dichlorbenzaldehyd, 60 Teilen Alkohol und 25 Teilen Schwefelsäure unter Rühren während 24 Stunden auf dem Wasserbade, so hat sich Dimethyldiamido-o-ditolyldichlorphenylmethan[4] gebildet

[1] *B.* 7. 1197. — [2] *B.* 19. 2463. — [3] *D. R.-P.* 40340. — [4] *D. R.-P.* 71370.

$$2\,C_6H_4\!\left<\begin{matrix}CH_3\\ NH.CH_3\end{matrix}\right. + C_6H_3.Cl_2.CHO = H{-}C\!\left<\begin{matrix}C_6H_3.CH_3.NH.CH_3\\ C_6H_3.Cl_2\\ C_6H_3.CH_3.NH.CH_3\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Zur Isolierung dieser Leukobase übersättigt man hierauf mit Natronlauge, treibt die eventuell unangegriffenen Öle mit Wasserdampf ab, und kocht das zurückbleibende Kondensationsprodukt wiederholt mit Wasser aus. Seine Oxydation zum Farbstoff siehe beim Bleisuperoxyd.

Auch sonstige Nebengruppen erhöhen die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe, wie wir das z. B. bei der Aldehydosalicylsäure sehen.

Erhitzt man z. B. 5,9 kg o-Aldehydosalicylsäure[1]

$$C_6H_3\!\left<\begin{matrix}OH & (1)\\ COOH & (2)\\ CHO & (6)\end{matrix}\right. + C_6H_5.N.(CH_3)_2 = H{-}C\!\left<\begin{matrix}C_6H_3\!\left<\begin{matrix}OH\\ COOH\end{matrix}\right.\\ C_6H_4.N.(CH_3)_2\\ C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{matrix}\right. + H_2O$$

mit 9,2 kg Dimethylanilin und 4 kg konzentrierter Schwefelsäure einen Tag lang auf 90^0, so kondensieren sich diese miteinander. Die Masse wird sodann mit Sodalösung alkalisch gemacht, das überschüssige Dimethylanilin im Dampfstrom übergetrieben und der Rückstand mit Salzsäure übersäuert. Man filtriert hierauf von geringen Mengen unveränderter o-Aldehydosalicylsäure ab, und neutralisiert mit Alkalikarbonat, wobei die Leukokarbonsäure die Tetramethyldiamidotriphenylmethanoxykarbonsäure ausfällt. Dieselbe stellt nach dem Trocknen ein graublaues Pulver dar, das in Alkalihydraten wie in Säuren leicht löslich ist. Die Oxydation dieser Leukobase zum Farbstoff erfolgt mittels eines Superoxyds in einer der im Kapitel „Oxydation“ zu beschreibenden Arten.

Konzentrierte Schwefelsäure kondensiert auch aromatische Aldehyde[2] mit Aceton, und solchen Abkömmlingen des Acetons, in denen sein hierfür unbedingt erforderlicher Rest $CH_3{-}CO{-}CH_2$ noch enthalten ist. Wird z. B. Salicylaldehyd mit Aceton gemischt, und sodann in die mittels Eis gekühlte Mischung die entsprechende Menge Schwefelsäure unter fortwährendem Rühren in kleinen Mengen und solchen Zeitintervallen eingetragen, dafs die Temperatur der Flüssigkeit 25^0 nicht übersteigt, so erhält man eine dunkelrote ölige Flüssigkeit, aus welcher sich, wenn sie unter stetigem Umrühren in viel Wasser gegossen wird, ein violetter breiartiger Niederschlag abscheidet, der in Wasser beinahe unlöslich ist. Der gut ausgewaschene Niederschlag ist das Kondensationsprodukt und wird getrocknet.

Bei Anwendung von Chloraceton erhält man

$$C_6H_4\!\left<\begin{matrix}OH\\ CHO\end{matrix}\right. + CO\!\left<\begin{matrix}CH_2Cl\\ CH_3\end{matrix}\right. = C_6H_4\!\left<\begin{matrix}OH\\ CH{=}CH{-}CO{-}CH_2Cl\end{matrix}\right. + H_2O$$

das entsprechende gechlorte Produkt. Auch mit Methylbutylketon, Lävulinsäure u. s. w. vollzieht sich daher die Reaktion.

Wenn wir anzugeben hatten, dafs Benzaldehyd sich durch Schwefelsäure nicht mit Kohlenwasserstoffen kondensieren läfst, so zeigt die folgende Angabe, dafs er sich aber z. B. mit Phenolen, wie Thymol, wohl vereinigen läfst.

Versetzt man eine Mischung von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Thymol und 10 ccm Schwefelsäure (aus 4 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser bereitet),

---

[1] *D. R.-P.* 80950. — [2] *D. R.-P.* 110520.

indem man die ersten 5 ccm tropfenweise, und nach einigem Erkalten die anderen 5 ccm unter Umschütteln zufügt, so erstarrt das Ganze zu Krystallen von Dithymylphenylmethan:

$$C_6H_5-CHO + 2C_{10}H_{13}.OH = C_6H_5-CH{<}{C_{10}H_{12}.OH \atop C_{10}H_{12}.OH} + H_2O.$$

Ausbeute 68 statt 73 g.

Die Brauchbarkeit der Schwefelsäure für Ketonkondensationen zeigt uns folgendes.

Böttinger[1] kam zur α-Diphenylpropionsäure (Methyldiphenylessigsäure), als er in das zehnfache Volumen auf -10^0 abgekühlter konzentrierter Schwefelsäure Brenztraubensäure vorsichtig eintröpfelte, so dafs die Temperatur nicht über 0^0 stieg, dann Benzol zugab und umschüttelte. Das Benzol gefriert durch die kalte Säure.

$$CH_3-CO-COOH + 2C_6H_6 = {CH_3 \atop C_6H_5}{>}C{<}{COOH \atop C_6H_5} + H_2O.$$

Nimmt man hierauf das Gefäfs aus der Kältemischung, so ist die Reaktion unter Umschütteln bald beendigt, bevor die Temperatur der Flüssigkeit noch $+10^0$ erreicht. Oberhalb dieser tritt tiefer greifende Zersetzung ein.

Eine Kondensation zwischen Aldehyd und Phenol mufsten wir bereits des Zusammenhanges halber anführen. Weitere Phenolkondensationen von zum Teil gröfster technischer Wichtigkeit lernen wir nunmehr kennen.

Wir erfuhren bereits in der Einleitung dieses Kapitels, mit welcher Leichtigkeit sich, ohne dafs ein Kondensationsmittel nötig ist, die tetraalkylierten Benzhydrole mit Aminen vereinigen. Während auch schon besprochen wurde, dafs zur Kondensation zwischen Benzhydrol selbst und Benzol Phosphorsäureanhydrid notwendig ist, vereinigen sich die tetraalkylierten Diamidobenzhydrole mit den Halogen- und Nitrosubstitutionsprodukten der aromatischen Kohlenwasserstoffe, auf die sie direkt kaum wirken, besonders gut in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu Leukoverbindungen. Dieses wurde konstatiert beim Monochlorbenzol, o-Chlortoluol, p-Chlortoluol, o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol u. s. w., und zwar reagieren die Haloidbenzole bezw. -toluole mit den tetraalkylierten Diamidobenzhydrolen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von 66^0 B. bereits bei gewöhnlicher Temperatur, während sich o-Nitrotoluol erst bei 110—120^0, p-Nitrotoluol bei 180—190^0 mit den Hydrolen kondensieren. Wird in den letzten beiden Fällen anstatt der Säure von 66^0 B. monohydratische Säure verwendet, so reagieren die betreffenden Komponenten ebenfalls schon bei 100^0 bezw. bei 150—160^0.

9 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol werden z. B. mit 5 kg Paranitrotoluol[2] fein verrieben und ohne Abkühlung in 45 kg monohydratische Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N-C_6H_4 \\ (CH_3)_2N-C_6H_4\end{matrix}{>}C{<}{OH \atop H} + C_6H_4{<}{NO_2 \atop CH_3} = \begin{matrix}(CH_3)_2N-C_6H_4 \\ (CH_3)_2N-C_6H_4\end{matrix}{>}C{<}{C_6H_3{<}{NO_2 \atop CH_3} \atop H} + H_2O.$$

Die Masse erwärmt sich dabei auf ca. 90^0 und zeigt eine braungelbe Farbe. Bei allmählichem Erhitzen auf 150—160^0 unter stetigem Umrühren geht die gelbbraune Farbe in ein helleres Rötlichbraun über. Es ist dies das Zeichen,

---

[1] *B.* 14. 1595. — [2] *D. R.-P.* 63743 u. 60606.

dafs die Kondensation beendet ist. Wenn eine Probe, in Wasser gelöst und mit essigsaurem Natrium und Essigsäure versetzt und erwärmt, keine intensiv blaue Färbung mehr zeigt, wird das Ganze in viel Eiswasser gegossen und nach einiger Zeit abfiltriert. Das überschüssig angewendete p-Nitrotoluol bleibt dabei auf dem Filter zurück, während aus dem Filtrat zunächst durch Neutralisieren mittels Natronlauge schliefslich durch Zusatz von essigsaurem Natrium die entstandene Leukobase in grünlichen Flocken ausgefällt wird.

Während man durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid $C_6H_4<^{CO}_{CO}>O$ mit Resorcin $C_6H_4<^{OH}_{OH}$ das Fluorescein $C_{20}H_{10}O_3.(OH)_2$ erhält (siehe Seite 657), läfst sich das Rhodamin $C_{20}H_{10}O_3.(NH_2)_2$ nicht durch direktes Zusammenschmelzen von Phtalsäure mit 2 Mol. m-Amidophenol $C_6H_4<^{OH}_{NH_2}$ darstellen. Hier ist zum Schutze der Amidogruppe die Mitwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in starkem Überschufs erforderlich.

Man trägt z. B., um zum ersten Gliede der Rhodaminreihe zu kommen, 1,4 kg krystallisiertes salzsaures m-Amidophenol[1] in 10 kg Schwefelsäure von 66° B. nach und nach unter fortwährendem Umrühren ein, setzt nach vollständig erfolgter Auflösung 2 kg Phtalsäureanhydrid hinzu und erhitzt während 3—4 Stunden auf 180—190°.

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>O + 2.C_6H_4<^{OH}_{NH_2} = C_{20}H_{10}O_3<^{NH_2}_{NH_2} + 2H_2O.$$

Nach dem Erkalten wird die dunkel rotbraune Schmelze in ca. 80 Liter Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach zwölfstündigem Stehen wird das krystallinisch ausgeschiedene salzsaure Rhodamin abfiltriert und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heifsem salzsäurehaltigem Wasser vollends gereinigt.

Hat man aber im Metaamidophenol die beiden Wasserstoffatome z. B. durch Methyl ersetzt, so kann die Herstellung des sich alsdann ergebenden Tetramethylrhodamins wieder durch direktes Zusammenschmelzen der Komponenten erfolgen. Zur Darstellung desselben erhitzt man einfach in einem mit Rührwerk versehenen emaillierten Kessel mittels eines Ölbades eine Mischung von 10 kg Dimethyl-m-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid bei möglichst verhindertem Luftzutritt während 4—5 Stunden auf 170—175°. Das krystallinische metallisch grüne Schmelzprodukt besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salz des Tetramethylrhodamins, welches aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Mit Derivaten der Naphtalinreihe scheinen solche Kondensationen ebenso leicht zu verlaufen. So mischte Königs[2] 40 g Dihydronaphtalin mit 28 g Phenol, 40 ccm reiner Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig unter Abkühlen, und liefs unter häufigem Umschütteln das Gemisch 24 Stunden stehen. Da hierbei die Produkte zugleich Gelegenheit hatten, sich zu acetylieren, so mufsten die Acetylgruppen hernach durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali wieder abgespalten werden. Überhaupt ist die Reinigung des in einer Menge von 70% durch einfache Addition entstandenen Tetrahydronaphtylphenols $C_{10}H_{11}—C_6H_4—OH$ eine recht umständliche.

---

[1] *D. R.-P.* 44002. — [2] *B.* 24. 180.

Man sieht hieraus, dafs, wenn derartige Kondensationen ein Lösungsmittel für das Ausgangsmaterial oder ein Verdünnungsmittel erfordern, man den Eisessig womöglich nicht wählen wird, sondern ein Mittel, welches Nebenreaktionen nicht zu veranlassen vermag.

Die Überführung der von uns bei den Aluminiumchloridsynthesen kennen gelernten Chlorbenzoyl-o-benzoesäure in Chloranthrachinon[1] zeigt uns die Brauchbarkeit der Schwefelsäure für innere Kondensationen.

$$C_6H_4<^{COOH}_{CO.C_6H_4Cl} = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3Cl + H_2O.$$

Zur Ausführung der in der Gleichung wiedergegebenen Reaktion wird 1 Teil derselben in 10 Teilen Schwefelsäure von 66° B. gelöst und einige Stunden auf 100—160° erhitzt. Nach dem Erkalten giefst man die Masse in Wasser, worauf sich das Chinon ausscheidet. Man filtriert, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung, schliefslich wieder mit Wasser nach und trocknet das Produkt. Was an der Reaktion besonders auffällt, ist, dafs die sehr naheliegende Abspaltung von Salzsäure hier nicht eintreten soll.

In gleicher Weise werden die p-Methoxy-o-benzoylbenzoesäure[2] und die Dimethoxybenzoylbenzoesäure,[3] unter dem Einflufs heifser Schwefelsäure in die entsprechenden Anthrachinone umgewandelt, und entsprechend verhalten sich auch andere substituierte Benzoylbenzoesäuren, besonders die Dialkylamidobenzoylbenzoesäuren.[4] Dazu löst man z. B. 1 Teil Dimethylamidobenzoylbenzoesäure[5] in 5—10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt. Einige Minuten hindurch hält man diese Lösung auf 175°, womit die Umsetzung beendigt ist.

$$C_6H_4<^{CO.C_6H_4.N(CH_3)_2}_{COOH} = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3.N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Man isoliert das Anthrachinonderivat, indem man die Lösung in Wasser giefst und den entstandenen Niederschlag abfiltriert.

Miller und Rohde[6] erhielten, indem ihnen, wie bei anderen Hydrindonderivaten, konzentrierte Schwefelsäure als Kondensationsmittel diente, aus α-Phenylhydrozimtsäure $C_6H_5—CH_2—C\begin{smallmatrix}H\\C_6H_5\\COOH\end{smallmatrix}$ das Phenylhydrindon zufolge der Gleichung:

```
     CH     CH2                         CH     CH2
HC/    \C/    \                    HC/    \C/    \
 |      |      \C<H          =      |      |      \C<H       + H2O.
HC\    /CH     /  C6H5             HC\    /C\     /  C6H5
     CH     C                           CH     CO
            |
         (HO)CO
```

Je 10 g der getrockneten und pulverisierten Phenylhydrozimtsäure wurden in 80 g konzentrierte Schwefelsäure bei 140° eingetragen, einige Augenblicke —

[1] *D. R.-P.* 75288. — [2] *Ann.* 234. 239. — [3] *B.* 28. 312. — [4] *B.* 27. R. 655.
[5] *D. R.-P.* 108837. — [6] *B.* 25. 2096.

bis zur Lösung — damit geschüttelt und dann die braune schäumende Flüssigkeit auf gestofsenes Eis gegossen. Die Menge des letzteren wurde so bemessen, dafs sie das Dreifache der bei der Wiederholung des Prozesses insgesamt verwendeten Schwefelsäure betrug.

Die resultierende milchige Flüssigkeit scheidet das gebildete Phenylhydrindon beim Stehen in weifsen, krystallinischen, ätherlöslichen Flocken ab. Daneben ist ein Öl vorhanden, welches zum Vorschein kommt, wenn man die Flüssigkeit mit Äther ausschüttelt. Das Phenylhydrindon geht dann in Lösung, während sich das in Äther unlösliche Öl als dünne Schicht zwischen den Äther und den wässerigen Teil der Flüssigkeit einschiebt. Beim Stehen wird das Öl allmählich krystallinisch.

Durch Destillation der zur Entfernung saurer Bestandteile zunächst mit Soda und dann mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung erhält man das Phenylhydrindon im Rückstand als ein dickes gelbliches Öl, das beim Stehen zu einer fast weifsen krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute betrug im Mittel etwa 30% vom Gewicht der angewandten Phenylhydrozimtsäure.

Bei solchen inneren Kondensationen setzen manche Phosphorsäure[1] oder rauchende Schwefelsäure zu.

Dafs verdünnte Schwefelsäure für Kondensationen der konzentrierten vorzuziehen sein kann, ergiebt sich z. B. aus den Arbeiten Bistrzyckis und Oehlerts,[2] die sich mit Kondensationsprodukten von o-Aldehydsäuren mit Phenolen beschäftigen.

Vorher war nur eine o-Aldehydsäure, nämlich die Opiansäure, $C_6H_2 \overset{1.2}{(OCH_3)_2} \overset{3}{CO_2H} . \overset{4}{CHO}$, von Liebermann und Seidler[3] bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mit Phenol kondensiert worden und sie hatten dabei einen Körper erhalten, den sie Opiaurin nennen und als Oxydationsprodukt eines in erster Phase entstehenden Leukopiaurins:

$$(CH_3O)_2C_6H_2{<}^{CO_2H}_{CHO} + 2\,C_6H_5OH = H_2O + \underbrace{(CH_3O)_2C_6H_2{<}^{CO_2H}_{CH(C_6H_4OH)_2}}_{\text{Leukopiaurin}},$$

betrachten.

In der Absicht, diese Reaktion etwas eingehender zu studieren, übertrugen sie sie zunächst auf die einfachste o-Aldehydsäure, die Phtalaldehydsäure, $C_6H_4{<}^{COOH}_{CHO}$.

In einigen orientierenden Vorversuchen gelang es ihnen nun festzustellen, dafs der Verlauf der Reaktion wesentlich bedingt wird durch die Konzentration der als Kondensationsmittel verwendeten Schwefelsäure. Besitzt letztere die von Liebermann und Seidler benutzte Konzentration von 66° B., so entstehen aus der Phtalaldehyd- wie aus der Opiansäure gefärbte Verbindungen mit Phenolen. Verwendet man dagegen eine Schwefelsäure von höchstens 73%, so gelangt man zu farblosen Verbindungen.

In 20 g am besten auf etwa -10^0 abgekühlte 73prozentige Schwefelsäure trugen sie ein fein zerriebenes Gemisch von 5 g Phtalaldehydsäure und 4 g Phenol in kleinen Portionen, unter Umrühren ein. Die Mischung

[1] *Ann.* 234. 241. — [2] *B.* 27. 2632. — [3] *B.* 20. 873.

blieb im verkorkten Kölbchen 12 Stunden im Eisschrank stehen, wurde dann nochmals innig verrieben und unter Umrühren mit $^1/_2$ Liter Wasser übergossen. Nach einigen Stunden, in denen die anfangs oft halbfeste Masse fest geworden ist, wird sie mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und auf unglasiertem Porzellan getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 60 $^0/_0$ der theoretischen. Sie sinkt bei Anwendung einer verdünnteren Schwefelsäure. Auch wenn ein grofser Überschufs von Phenol angewendet wird, verläuft die Reaktion in der gleichen Weise.

Das erhaltene Rohprodukt krystallisiert aus seiner Lösung in heifsem Alkohol bei langsamem Zusatz von heifsem Wasser in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen. Hatte die Phtalaldehydsäure sich wie ein wahrer Aldehyd verhalten, so war ein Reaktionsprodukt von der Formel

$$C_6H_4<^{COOH}_{CH(C_6H_4OH)_2} = C_{20}H_{16}O_4$$

zu erwarten.

Hatte die Säure aber in ihrer desmotropen Form

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CO \\ \\ CH.OH \end{matrix} \right\rangle O \quad ,$$

reagiert, so war für das Kondensationsprodukt die Formel

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CO \\ \\ CH.C_6H_4OH \end{matrix} \right\rangle O \quad = C_{14}H_{10}O_3$$

wahrscheinlich, und die Untersuchung ergab dann, dafs dieser letztere Körper, das Oxyphenylphtalid, entstanden war.

Diese Ergebnisse veranlafsten wiederum später LIEBERMANN,[1] bei seinen Versuchen zu einer Kohlenstoffsynthese zwischen Opiansäure und Hydrokotarnin und damit zum Narkotin nach der Gleichung:

$$C_6H_2(OCH_3)_2<^{CO}_{CH.OH}>O + C_{12}H_{15}NO_3 = H_2O + C_6H_2(OCH_3)_2<^{CO}_{CH.C_{12}H_{14}NO_3}>O$$

($= C_{22}H_{23}NO_7$) zu gelangen, sich jetzt ebenfalls verdünnter Schwefelsäure zu bedienen, indem er fand, dafs sie sich hierzu vortrefflich eignet. Auch er benutzte eine Schwefelsäure von etwa 73 $^0/_0$ Gehalt an H_2SO_4, welche er noch um soviel konzentrierter anwendete, als die benutzte Menge Base zur Überführung in ihr Sulfat Schwefelsäure beansprucht. Man trägt die fein geriebene Mischung von Opiansäure und Hydrokotarnin, welche offenbar infolge von Salzbildung zusammenbackt, in ihr $2^1/_2$ faches Gewicht dieser Schwefelsäure, die durch eine Kältemischung abgekühlt ist, ziemlich schnell ein, indem man für eine gute Durchmischung der Masse sorgt, die sich so gar nicht färbt. Man läfst über Nacht im Eisschrank stehen, und trägt dann das Produkt in Eiswasser ein. Gewöhnlich fällt noch etwas unveränderte Opiansäure aus, die man durch Filtration zurückgewinnt. Das Filtrat wird durch überschüssige Sodalösung krümlig gefällt. Diese Fällung läfst sich

[1] *B.* 29. 184.

sehr gut aus Alkohol umkrystallisieren, in dem die Verbindung in der Siedehitze stark löslich, in der Kälte fast unlöslich ist. Die Ausbeute läſst nichts zu wünschen übrig. Er bezeichnet die Verbindung, welche mit dem Narkotin gleich zusammengesetzt ist, als Isonarkotin.

Auch in der neueren Patentlitteratur begegnen wir der verdünnten Säure als Kondensationsmittel, und wird sie auch dort vielleicht bald zu gröſserer Bedeutung gelangen.

So sollen 27,5 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol[1] mit 22,3 kg $\alpha\,\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure in einer Lösung von 20 kg Schwefelsäure von 66^0 B. in 500 Liter Wasser so lange auf ca. 80^0 erhitzt werden, bis kein Hydrol mehr nachzuweisen ist und sich eine Probe glatt in Soda auflöst. Die grünlich gefärbte Lösung läſst man erkalten, wobei sich das Kondensationsprodukt,

$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2\,H{-}C{-}OH + C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H) = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2\,H{-}C{-}C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H) + H_2O,$$

also eine Sulfosäure, in der die Amidogruppe des Naphtalinkerns sich in Orthostellung zum Methankohlenstoff befindet, in schwach gelb gefärbten Krystallen abscheidet. (Siehe den Ersatz dieser Amidogruppe durch die Sulfogruppe im Kapitel „Sulfieren“.)

Nach Täuber kann die verdünnte Schwefelsäure nach Art der Salzsäure (siehe dort) bei seiner Synthese eines Karbazolderivats verwandt werden. Er[2] erhitzt dazu 1 Teil schwefelsaures m-Diamidobenzidin mit 5 Teilen 30 prozentiger Schwefelsäure im geschlossenen Gefäſs auf 180^0. Nach dem Erkalten findet man in demselben das schwefelsaure Diamidokarbazol

$$H_2N{-}C_6H_3(NH_2){-}C_6H_3(NH_2){-}NH_2 = H_2N{-}C_6H_3{-}C_6H_3{-}NH_2\;(NH) + NH_3$$

als schwach grau gefärbte krystallinische Masse ausgeschieden.

Im Anschluſs daran, daſs Dimethylamidooxybenzoylbenzoesäure[3] sich mit Resorcin durch 50 prozentige Schwefelsäure kondensieren läſst, wurde später[4] gefunden, daſs nicht nur Resorcin, sondern auch dessen Mono- und Dialkyläther mit genannter Ketonsäure unter Bildung von „Rhodoläthern“ in Reaktion treten. Die Tendenz zur Rhodolbildung ist eine so stark ausgesprochene, daſs bei Anwendung von Monomethylresorcin der Methankohlenstoff der Benzoyl-

---

[1] *D. R.-P.* 97286. — [2] *D. R.-P.* 58165. — [3] *D. R.-P.* 85931 u. 108419.
[4] *D. R.-P.* 122289.

säure die Parastelle zur alkylierten Hydroxylgruppe aufsucht und dafs sogar das sonst so indifferente Dimethylresorcin unter Abspaltung von Methylalkohol in glatter Weise reagiert.

ClH
$(CH_3)_2N$ — OH — CO — COOH + $CH_3.O$ — $O.CH_3$

= Cl $(CH_3)_2N$ — O — $O.CH_3$ — C — COOH $+ CH_3.OH + H_2O.$

Dazu werden z. B. 28,5 kg Dimethylamidooxybenzoylbenzoesäure in 180 kg Schwefelsäure von 66° B. und 90 kg Wasser gelöst und wird alsdann eine Lösung von 12,4 kg Monomethylresorcin oder 13,8 kg Dimethylresorcin in ca. 50 kg Methylalkohol zugefügt. Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaktion beendet. Man giefst hierauf in Wasser, wobei das Kondensationsprodukt zuerst als Harzmasse ausfällt, die jedoch nach mehrstündigem Rühren zu einer Krystallmasse erstarrt.

Die Kondensation mit verdünnter Schwefelsäure hat auch zum künstlichen Jasminöl geführt. VERLEY[1] erhitzt dazu im Wasserbade 50 g Phenylglykol, 500 g Wasser, 125 g Schwefelsäure von 66 $^0/_0$ und 100 g Formaldehyd von 40 $^0/_0$, worauf nach kurzer Zeit ein Öl auf der Oberfläche des Reaktionsgemisches schwimmt. Nach Extraktion mit Äther wird es im Vakuum rektifiziert. Es ist wohl Methylenphenylglykoläther, der nach der Gleichung

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CH-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad | \\ \quad\; OH \quad OH \end{array} + HCHO = \begin{array}{c} C_6H_5-CH-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad | \\ \quad\;\; O \qquad O \\ \quad \searrow\swarrow \\ \quad HCH \end{array} + H_2O$$

entstanden ist. Man kann in dieser Synthese sowohl das Phenylglykol wie den Formaldehyd durch Homologe ersetzen, was zu homolgen Produkten führt.

Dafs die Schwefelsäure neben der Kondensation zugleich sulfierend wirken kann, kann nichts Auffallendes haben. So fanden BESTHORN und JAEGLÉ,[2]

---

[1] *D. R.-P.* 109176. — [2] *B.* 27. 911.

dafs im Gegensatz zum Anilid des Benzoylacetons, welches sich glatt durch Schwefelsäure zum Chinolinderivat kondensieren läfst, wenn man von den Methoxybenzoylacetonen ausgeht, man sulfierte Methoxyphenylchinaldine erhält, was offenbar durch die Anwesenheit des leicht sulfierbaren Anisolrestes bedingt ist.

So wirkt also konzentrierte Schwefelsäure auf die Anilide der 3-Methoxybenzoylacetone

$$CH_3O-C_6H_4-CO-CH_2-C\lessgtr^{CH_3}_{N.C_6H_5}$$

so ein, dafs z. B. eine Sulfosäure des 3-Methoxyphenylchinaldins entsteht,

$$C_6H_3<^{SO_3H}_{O.CH_3}$$

(Chinolinring mit CH_3 und N),

welche beim Kochen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure sowohl die Sulfogruppe als auch das Methyl des Methoxyls verliert und in

$$C_6H_4.OH$$

(Chinolinring mit CH_3 und N)

γ-Phenolchinaldin übergeht.

Die Gewinnung des Phenolchinaldins gestaltet sich danach folgender Art.

Je 18 g des Anilids des p-Methoxybenzoylacetons werden in 108 g reine konzentrierte Schwefelsäure allmählich eingetragen und die Lösung ca. sechs Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Die Masse wird jetzt in Eiswasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Von einem hierbei abgeschiedenen krystallinischen Nebenprodukt (3—4 g) wird abfiltriert und zum Filtrat ein Überschufs von Bariumkarbonat gesetzt; die unlöslichen Bariumverbindungen werden heifs abfiltriert und mit heifsem Wasser tüchtig nachgewaschen. Aus dem stark eingeengten Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Bariumsalz in Krystallnadeln ab.

Versetzt man die heifse Lösung des Bariumsalzes mit der zum Ausfällen des Baryts nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure und filtriert vom abgeschiedenen Bariumsulfat ab, so scheidet sich beim Erkalten des Filtrats die freie Methoxyphenylchinaldinsulfosäure in feinen weifsen Nädelchen ab, die durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure das γ-Paraphenolchinaldin liefert.

Die Möglichkeit, mit der Kondensation zugleich eine Oxydation zu verbinden, ist zuerst in einem Patente[1] ausführlich behandelt und dann von Caro[2] wissenschaftlich durchgearbeitet worden.

Durch das Patent wurde eine Methode bekannt, nach welcher man direkt oder durch Zwischenstufen aus der Salicylsäure $C_6H_4<^{OH}_{COOH}$ oder Kresotin-

[1] *D. R.-P.* 49970. — [2] *B.* 25. 939.

säure $CH_3-C_6H_3<^{OH}_{COOH}$ und Methylalkohol oder Formaldehyd bezw. Methylal die Aurintrikarbonsäure und deren Methylhomologe darstellen kann. Zu dieser Darstellung können zwei Wege dienen: 1. ein direkter, für die Aurintrikarbonsäure, indem 3 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Methylalkohol (Formaldehyd, Methylal) vermittelst konzentrierter Schwefelsäure und Natriumnitrit als Oxydationsmittel nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_4(OH)CO_2H + CH_3OH + O_3 = C\begin{cases} C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_3CO_2H \\ O \end{cases} + 4\,H_2O$$

zu Aurintrikarbonsäure kondensiert werden, und 2. einen indirekten für die Bildung der methylhomologen Aurintrikarbonsäure, indem zuerst als Zwischenstufe durch Kondensation von 2 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Formaldehyd in Gegenwart konzentrierter Salzsäure nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4(OH)CO_2H + CH_2O = CH_2\begin{cases} C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_3(OH)CO_2H \end{cases} + H_2O$$

Dioxydiphenylmethandikarbonsäure dargestellt und diese dann mit 1 Mol. Kresotinsäure vermittelst Natriumnitrits und konzentrierter Schwefelsäure kondensiert wird nach der Gleichung:

$$CH_2\begin{cases} C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_3(OH)CO_2H \end{cases} + C_6H_3(OH)(CO_2H)CH_3 + O_2 = 2\,H_2O + C\begin{cases} C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_2(CH_3)CO_2H \\ O \end{cases}.$$

Die zweite Reaktion wird folgendermafsen ausgeführt. 2 Teile Methylendisalicylsäure werden gut gemischt mit 1 Teil Salicylsäure in eine Nitrose aus 13 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil Natriumnitrit unter starkem Umrühren in einer Reibschale eingetragen. Die dicke, metallisch glänzende Reaktionsmasse wird in kaltes Wasser eingegossen, abgesaugt, wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Alkali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das gefällte Produkt wird nach der Methode gereinigt, die ZULKOWSKY[1] für das Aurin angegeben hat. Die Verbindung wird dazu in Alkali gelöst, die Lösung mit Natriumbisulfit bis zur Entfärbung versetzt und mit Salzsäure neutralisiert. Dabei fällt bei teilweisem Neutralisieren zuerst die Schwefligsäureverbindung der Aurintrikarbonsäure in Form eines hellen amorphen Pulvers aus, während Harze in Lösung bleiben. Beim Liegen an der Luft verliert die Schwefligsäureverbindung einen Teil ihrer schwefligen Säure, indem sie sich dabei rötet. Durch Erwärmen auf 100° wird die schweflige Säure vollständig entfernt, wobei die Aurintrikarbonsäure als rotes, metallglänzendes Pulver hinterbleibt. Aus heifsem 50 prozentigem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in reinem Zustande aus.

Diese Darstellung und Reinigungsmethode ist für alle Aurine anwendbar. So erhält man z. B. die Dioxyaurintrikarbonsäure durch Kondensation von

[1] *Ann.* 202. 200.

1 Mol. Methylendiresorcylsäure mit 1 Mol. Salicylsäure unter gleichzeitiger Oxydation nach dem gleichen Verfahren.

$$CH_2\begin{cases} C_6H_2(OH)_2CO_2H \\ C_6H_2(OH)_2CO_2H \end{cases} + C_6H_4(OH)CO_2H + O_2 = C\begin{cases} C_6H_2(OH)_2CO_2H \\ C_6H_2(OH)_2CO_2H \\ C_6H_3CO_2H \end{cases} + 2H_2O.$$
$$\text{(C und } C_6H_3CO_2H \text{ durch O verbunden)}$$

Wir schliefsen hier nunmehr der Skraupsche Chinolinsynthese also eine Kondensation an, bei welcher, behufs Verbesserung der Ausbeute der durch die Reaktion aus dem Amidokörper disponibel werdende Wasserstoff gleichzeitig oxydiert wird. Fast 20 Jahre hat man in den für jeden Fall passend gewählten Nitroverbindungen das beste Oxydationsmittel gesehen, bis im Jahre 1896 Knüppel in der Arsensäure ein weit besseres Mittel fand.

Der Kolorist Prud'homme[1] teilte 1877 mit, dafs Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff gäbe. Gräbe äufserte sich dann gelegentlich einer Untersuchung dieses Alizarinblaus, welches inzwischen Brunk nach einem technisch verwertbaren Verfahren durch Einwirkung eines Gemisches von Glycerin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Alizarin und Nitroalizarin erhalten hatte, dahin, dafs nach seinen Untersuchungen das Glycerin beim Erhitzen mit Nitroalizarin und Schwefelsäure nicht nur reduzierend[2] wirke, sondern gleichzeitig eine höchst wunderbare Synthese veranlasse (siehe auch Seite 629), die sich durch die Gleichung

$$\underset{\text{Nitroalizarin}}{C_{14}H_7O_4(NO_2)} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$$

ausdrücken lasse, und dafs der Körper $C_{17}H_9NO_4$ chinolinartiger Natur sei, da er bei der Destillation mit Zinkstaub keinen Kohlenwasserstoff, sondern Anthrachinolin liefere. Skraup[3] sah sich dadurch veranlafst, die kondensierende Wirkung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Glycerin auf Nitrobenzol, dem einfachsten Nitrokörper, zu untersuchen, welchem er Anilin zufügte, um dem frei werdenden Sauerstoffe etwas leicht Oxydierbares darzubieten, das zugleich seinerseits dabei in Chinolin übergehen konnte,

$$C_6H_5.NH_2 + C_3H_8O_3 = \underset{\text{Chinolin}}{C_9H_7N} + 2H_2O + H_2,$$

und kam auf diese Art nach der Gleichung

$$C_6H_5.NH_2 + 2C_3H_8O_3 + C_6H_5.NO_2 = 2C_9H_7N + 7H_2O + O$$

wirklich zum Chinolin.

Man mischt 144 Teile Nitrobenzol mit 216 Teilen Anilin, 600 Teilen Glycerin (spezifisches Gewicht 1,24) und 600 Teilen Vitriolöl.[4] Anfangs wird vorsichtig erhitzt, dann das Erhitzen noch einige Stunden am Kühler fortgesetzt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, das Nitrobenzol im Wasserdampfstrom abdestilliert, zum Rückstand Natronlauge gegeben und das hierdurch frei gemachte Chinolin ebenfalls mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die Ausbeute beträgt etwa 70 % der Theorie.

---

[1] *B.* 11. 522. — [2] *B.* 11. 1646. — [3] *M. Ch.* 2. 141.
[4] *Amerik. Pat.* 241 738.

Da sich bei dieser Synthese Anilin und Nitrobenzol durch Homologe und Isologe ersetzen lassen, war dadurch die Möglichkeit, die verschiedenartigsten Chinolinderivate zu gewinnen, gegeben, und diese Möglichkeit ist auch nach den verschiedensten Richtungen hin reichlich ausgenutzt worden.

Die Methode giebt wohl beim Chinolin selbst eine gute Ausbeute, aber bei den Chinolinderivaten, besonders den Nitrochinolinen, findet eine starke Harzbildung statt, so dafs die Ausbeute oft nur eine geringe ist. Von der Ansicht ausgehend, dafs diese Harzbildung wesentlich von der Nitroverbindung herrührt, hat Knüppel[1] dann versucht, statt derselben ein anorganisches Oxydationsmittel anzuwenden und in der Arsensäure bezw. Metaarsensäure oder dem Arsenpentoxyd eines gefunden, welches in den meisten Fällen eine sehr gute Ausbeute liefert.

Es ist selbstverständlich, dafs bei der Darstellung von Chinolin und Toluchinolin unter Anwendung von Nitrobenzol oder Nitrotoluol diese ebenfalls zur Ausbeute beitragen, namentlich beim Chinolin, das sich glatt bildet, ist die Ausbeute nach der Skraupschen Methode gröfser als nach der Arsensäuremethode, wenn man in beiden Fällen von derselben Menge Anilin ausgeht, also das eine Mal das Nitrobenzol nicht mitrechnet. 38 g Anilin und 24 g Nitrobenzol liefern z. B. 40 g Chinolin, während man nach der Arsensäuremethode aus derselben Menge Anilin 35 g Chinolin erhält. Die 24 g Nitrobenzol haben also nur ein Plus von 5 g Chinolin erzeugt.

Bei der Darstellung des o-Toluchinolins erhält man nach Skraup eine Ausbeute von 47 %, bei der Darstellung des Naphtochinolins noch erheblich weniger, und Skraup bemerkt dazu: Nachdem auch bei Darstellung der Toluchinoline geringere Ausbeuten erzielt wurden als bei der vom Chinolin scheint es, dafs allgemein mit steigendem Molekulargewicht sich der Prozentsatz erniedrigt. Nach Knüppels Verfahren erhält man aber auch in diesem Falle eine, wenn auch nicht quantitative, so doch sehr befriedigende Ausbeute, wie wir eben erfahren haben. Ebenso ist bei der Darstellung von m- und p-Nitrochinolin die Ausbeute nach der Skraupschen Methode sehr gering. Claus und Stiebel[2] erhielten z. B. bei Anwendung von 10 g Metanitranilin 1 g Metanitrochinolin und La Coste sagt bezüglich der Darstellung des Paranitrochinolins: „Es empfiehlt sich, nicht mehr als 25 g Paranitranilin auf einmal zur Reaktion zu bringen, sonst wird die ohnehin schon geringe Ausbeute noch geringer.“ Auch hier giebt die Arsensäuremethode viel bessere Ausbeuten.

Die Reaktion verläuft so, dafs die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert wird; beim Chinolin würde sie also nach der Gleichung erfolgen:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2\,C_3H_8O_3 + 2\,H_3AsO_4 = 2\,C_9H_7N + 11\,H_2O + As_2O_3.$$

(Es sei darauf hingewiesen, dafs sich bei der Synthese der Chinolinderivate die Verhältnisse bezüglich des Oxydationsmittels also umgekehrt gestaltet haben, wie bei der Synthese des Fuchsins. Bei dieser ging man von der Arsensäure aus und ersetzte dieselbe später durch Nitrobenzol, bei den Chinolinderivaten ging man von letzterem aus und dann ergab sich, dafs dasselbe oft besser durch Arsensäure ersetzt wird.)

---

[1] *B.* 29. 703. — [2] *B.* 20. 3695.

Zum Chinolin kommt KNÜPPEL so:

76 g Arsensäure, 145 g konzentrierte Schwefelsäure, 155 g Glycerin und 50 g Anilin werden auf dem Sandbade am Rückflufskühler langsam bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt und nach Beendigung derselben noch ca. $2^1/_2$ Stunden in mäfsigem Sieden erhalten. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und das Chinolin nebst etwa unangegriffenem Anilin im Wasserdampfstrome überdestilliert. Das Destillat versetzt man mit Salzsäure im Überschufs, fügt dann Natriumnitrit hinzu, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch beim Umschütteln bleibt, und kocht, bis alles Diazobenzolchlorid zerstört ist. Hierauf übersättigt man abermals mit Natronlauge, destilliert das Chinolin mit Wasserdampf über und extrahiert das Destillat mit Äther. Ausbeute 46 g Chinolin gleich 92 $^0/_0$ vom Anilin.

Das Verfahren zur Darstellung des Orthonitrochinolins ist folgendes:

$51^1/_2$ g Arsensäure, 100 g konzentrierte Schwefelsäure, 110 g Glycerin und 50 g Orthonitranilin werden auf dem Sandbade am Rückflufskühler bis zum Eintritt der Reaktion vorsichtig erhitzt. Man mäfsigt nötigenfalls die Heftigkeit der Reaktion durch Herausheben des Kolbens aus dem Sandbade und erhält die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion noch ca. 3 Stunden in gelindem Sieden. Alsdann verdünnt man den Kolbeninhalt stark mit Wasser, läfst längere Zeit stehen und filtriert den bräunlichen Niederschlag ab. Hierauf versetzt man nach und nach mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, wobei man die ersten Trübungen abermals abfiltriert. Das Orthonitrochinolin scheidet sich, sobald die überschüssige Säure abgestumpft ist, hierbei als braune, flockige Masse ab. Der Niederschlag wird abfiltriert, nachdem er sich im Verlauf von einigen Stunden vollständig abgesetzt hat, und in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Tierkohle gereinigt. Die von der Tierkohle abfiltrierte Lösung wird mit Wasser versetzt, worauf die ganze Flüssigkeit zu Krystallen von Orthonitrochinolin erstarrt. Ausbeute 36 g.

Zur Darstellung von Alizarinblau, welches Dioxy-β-anthrachinolin ist, werden in einem ca. 2 Liter fassenden Kolben 17 g Arsensäure in 150 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Abkühlen zu der klaren Lösung 45 g Glycerin gebracht und gut durcheinander geschüttelt. Hierauf bringt man in den Kolben nach und nach 30 g gut getrocknetes, gepulvertes β-Amidoalizarin unter sorgfältigem Umschütteln, wobei zum Schlufs die ganze Masse zu einem rötlichen festen Brei erstarrt. Man erwärmt nun im Ölbade am Rückflufskühler langsam bis 105^0 und hält auf dieser Temperatur, bis der feste Brei allmählich erweicht. Der weiche Brei wird nun nochmals gut durcheinander geschüttelt und dann langsam bis ca. 110^0 erhitzt. Die Reaktion beginnt bei 108^0 und verläuft gelinde und gleichmäfsig. Nach Beendigung der ersten lebhafteren Reaktion, während welcher der Brei in eine dunkelrote Flüssigkeit übergeht, läfst man den Kolbeninhalt noch einige Zeit bei 110^0 stehen, bis die Reaktion aufgehört hat, und giefst die ganze Flüssigkeit in kaltes Wasser. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltriert, mehrere Male gut mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und mittels Heifswassertrichters filtriert. Aus dem heifsen Filtrat scheidet sich das schwefelsaure Alizarinblau bald als schwerer brauner Niederschlag ab. Dieser wird abfiltriert und anhaltend bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Hierbei wird das schwefelsaure Blau zersetzt, und es

hinterbleibt das freie Alizarinblau auf dem Filter als blauer Teig. Dieses rohe Alizarinblau kann nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert werden und zeigt schon nach einmaliger Krystallisation der Schmelzpunkt 270°.

Dafs Körperklassen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Wasser aufnehmen ist namentlich von den Nitrilen lange bekannt. So trugen TIEMANN und STEPHAN[1] z. B. α-Anilidopropionitril in Schwefelsäure mit der Vorsicht ein, dafs sich die Flüssigkeit nicht erheblich erwärmte. Nach genügendem Stehen verdünnten sie das Reaktionsgemisch mit Wasser, wobei kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr ausfiel. Durch Ammoniak schieden sie darauf das entstandene Amid ab.

$$CH_3-CH(NHC_6H_5)-CN + H_2O = CH_3-CH(NHC_6H_5)-CONH_2.$$

Als BAEYER[2] Propiolsäureester in konzentrierter Schwefelsäure löste und nach einigem Stehen die Flüssigkeit auf Eis gofs, schied sich ein Öl ab, welches sich nach dem Reinigen als Benzoylessigester erwies.

$$\underset{\text{Propiolsäureester}}{C_6H_5-C\equiv C-CO_2C_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Benzoylessigester}}{C_6H_5-CO-CH_2-CO_2C_2H_5}.$$

Phenylacetylen, Paranitrophenylpropiolsäure und Amidophenylacetylen verhielten sich gegen die konzentrierte Säure ebenso.

Auch FLAWITZKI und KRYLOW[3] erhielten beim Schütteln von Isopropylacetylen $(CH_3)_2=CH-C\equiv CH$ mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,64 Methylisopropylketon $(CH_3)_2=CH-CO-CH_3$.

Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe gehen auf diese Art sogar in Alkohole über, was zuerst BOUCHARDAT und LAFONT konstatiert haben. So erhielt WALLACH[4] aus einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ den Essigsäureester des zugehörigen Alkohols $C_{15}H_{25}.OH$, als er nach BERTRAMS[5] Vorschrift 25 g des Kohlenwasserstoffs in ein Gemisch aus 1000 g Eisessig, 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 ccm Wasser eintrug, und die Lösung 12 Stunden auf dem Wasserbade im Kolben erwärmte, worauf er schliefslich im Dampfstrom destillierte.

Silber.

Die naheliegende Annahme, dafs feinverteiltes Silber aus halogenisierten Verbindungen leicht die Halogene herausnimmt, und die Reste zusammenschweifst, trifft durchaus nicht ohne weiteres zu. Wenn die Reaktion auch sehr oft zu erreichen ist, so kann sie doch nicht als Allgemeinreaktion gelten. Selbst von der Beschaffenheit des feinverteilten Silbers hängt viel ab. Man wird es sich durch Einwirkung von Zink oder Eisen auf frischgefälltes Chlorsilber, durch Reduktion mit Eisenvitriol, oder durch Reduktion seiner alkalischen Lösung mit Traubenzucker darstellen.

So ergeben die zahlreichen Versuche HELLS[6], dafs bei der Einwirkung von feinverteiltem Silber auf die Äthylester der monohalogenisierten Säuren der alipathischen Reihe, welche zuerst WISLICENUS[7] als synthetische Methode

---

[1] *B.* 15. 2035. — [2] *B.* 15. 2705. — [3] *C.* 1878. 262. — [4] *Ann.* 271. 288.
[5] *D. R.-P.* 67255. — [6] *B.* 28. 2439. — [7] *Ann.* 149. 215.

zur Darstellung zweibasischer Säuren angewandt hat, sehr komplizierte Nebenreaktionen verlaufen. Auch die von ihm und WEINZWEIG[1] untersuchte Wirkung auf Phenylbromessigsäureester ergab durchaus keine glatten Resultate.

Von welchem Einflufs die Beschaffenheit des Silbers ist, zeigen EBERHARDS[2] Mitteilungen.

Der Versuch, $\alpha\alpha$-Dithienyl aus α-Bromthiophen oder α-Jodthiophen mittels Natrium in ätherischer Lösung zu erhalten, schlug völlig fehl, ebenso ein Versuch, bei welchem α-Jodthiophen im Rohr mit Zinkstaub oder mit Silber (durch Eisensulfat reduziert) erhitzt wurde. Als er aber α-Jodthiophen mit wenig mehr als der berechneten Menge Silber, welches durch alkalische Traubenzuckerlösung reduziert war, erhitzte, erhielt er nach etwa 2 stündigem Erhitzen auf 190 bis 210° ein Öl, welches sich durch Behandeln mit Äther vom Jodsilber trennte. Den nach Verdunsten des Äthers verbleibenden Rückstand erhitzte er kurze Zeit an der Luft auf 150°, löste in konzentrierter Schwefelsäure, gofs diese in viel Wasser und destillierte mit Wasserdampf, wobei in die Vorlage ein bald erstarrendes Öl überging, welches sich als das gesuchte Dithienyl erwies.

GILL[3] fand, dafs o-Chlorbenzalchlorid $C_6H_4<^{CHCl_2}_{Cl}$ durch Metalle auffallend schwer angegriffen wird.

Natrium bleibt selbst dann vollkommen blank, wenn es im zugeschmolzenen Rohre 8 Stunden lang bis auf 160° damit erhitzt wird. Gereinigter Zinkstaub reagiert, namentlich wenn das Chlorid mit hochsiedendem Ligroin verdünnt ist, bei 100—110° etwas besser, läfst aber teerige Massen entstehen, aus denen kaum krystallinische Körper isoliert werden können. Ähnlich wirkt Kupfer, doch sind bei diesem die Ausbeuten an fafsbarem Produkte besser. Am vorteilhaftesten ist hier die Verwendung staubförmigen Silbers; doch mufs dasselbe vorher mit der gleichen Menge ausgeglühtem feinem Seesande gemischt sein. Auch von der Wahl des Verdünnungsmittels hängt viel ab. Nach zahlreichen Versuchen blieb er bei folgendem Verfahren stehen:

Je 15 g o-Chlorbenzalchlorid wurden mit 70 g reinem Methylalkohol verdünnt, mit einem Gemenge von 25 g molekularem Silber und 25 g Seesand versetzt und in Druckfläschchen oder Einschlufsröhren 6 Stunden lang auf 95° erhitzt. Die warme, methylalkoholische Lösung wird abfiltriert, das Silbersandgemisch mit etwas reinem Holzgeist ausgewaschen und des gesamte Filtrat im trocknen Luftstrome abgedunstet, bis sich über den bald anschiefsenden Krystallen eine schmierige Masse abzuscheiden beginnt. Die Krystalle werden dann gesammelt, in möglichst wenig Äther gelöst, Petroläther von 33—55° Siedepunkt bis zu beginnender Trübung hinzugegeben und das Ganze wieder im trocknen Luftstrome verdunstet. Dabei scheiden sich farblose Krystalle ab, welche Diorthodichlorstilbendichlorid, $C_6H_4Cl.CHCl.CHCl.C_6H_4Cl$ sind, die nach folgender Gleichung sich bildeten:

$$2C_6H_4<^{Cl}_{CHCl_2} + 2Ag = C_6H_4<^{Cl}_{CHCl-ClHC}>^{Cl}C_6H_4 + 2AgCl.$$

Also das Silber war nicht imstande das gesamte Chlor herauszunehmen.

[1] *B.* 28. 2453. — [2] *B.* 27. 2919.
[3] *B.* 26. 650.

Ador hat durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit staubförmigem Silber auf 150° Biphtalyl erhalten:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C=\!=\!=\!=C\\ \diagdown\quad\diagup \\ COO\quad OOC\end{matrix}\right\rangle C_6H_4,$$

doch stellt man diesen Körper jetzt bequemer durch Destillation mit Zinkstaub[1] dar.

Bei den Kondensationen mit Schwefel erfuhren wir, dafs, wenn man Benzophenonchlorid mit molekularem Silber destilliert,

$$(C_6H_5)_2{-}CCl_2 + Ag_2 = 2\,AgCl + \frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!C{=}C\!<\!\frac{C_6H_5}{C_6H_5},$$

man zum Tetraphenyläthylen[2] kommt, dieses aber mit Hilfe der Kondensation in Gegenwart von Schwefel weit leichter zu erhalten ist. Kurzum wir sehen, die bisherigen Erfolge dieser Art von Kondensationen mittels Silber lassen viel zu wünschen übrig.

Thionylchlorid.

Michaelis und Siebert[3] haben Thionylchlorid für innere Kondensationen und zwar speziell für die Überführung von Säureamiden in Nitrile brauchbar gefunden.

$$C_6H_4\!<\!\frac{NO_2}{CO.NH_2} + SOCl_2 = C_6H_4\!<\!\frac{NO_2}{CN} + SO_2 + 2\,HCl.$$

So erhielten sie aus m-Nitrobenzamid m-Nitrobenzonitril. Vorteilhaft erscheint, dafs das Kondensationsmittel in Form von zwei Gasen entweicht. Während in Gegenwart von Benzol als Verdünnungsmittel die Reaktion sehr unvollständig blieb, bekamen sie, als sie 10 g Amid mit 10 g Thionylchlorid übergossen und nach der ersten heftigen Einwirkung bis zum Eintritt klarer Lösung erhitzten, beim Erkalten einen Krystallbrei, der abgesogen und aus heifsem Wasser umkrystallisiert sofort reines Nitril in einer Ausbeute von 80—90 % der Theorie lieferte.

Zink.

Die Verwendung des Zinks als kondensierenden Mittels rührt von Frankland und Duppa[4] her. Sie hatten zuerst Zinkäthyl auf Oxalester wirken lassen, fanden aber dann, dafs man dasselbe erreicht, wenn man Zink und Jodäthyl auf den Ester wirken läfst. So mischten sie 2 Mol. Jodmethyl mit 1 Mol. oxalsaurem Methyl und mit einem Überschufs von amalgamiertem, granuliertem Zink, erhitzten das Gemisch am Rückflufskühler, von dem eine Rohrleitung in Quecksilber tauchte, 24 Stunden anfangs auf 70°, dann auf 100°, und kamen so zum Dimethyloxalsäureester. Spätere[5] Untersuchungen

---

[1] *B.* 17. 2179. — [2] *B.* 3. 752. — [3] *Ann.* 274. 312. — [4] *Ann.* 133. 80.
[5] *Ann.* 135. 25.

zeigten, dafs es besser für die Ausbeute ist, das Gemisch ohne Erwärmen etwa 4 Tage stehen zu lassen.

Die Methode ist allgemeiner Verwendung fähig. So erhielt Saytzeff,[1] als er auf 1 Mol. Ameisensäureester einen Überschufs (4 Mol.) Äthyljodid und aufser einer geringen Quantität Zinknatrium so viel trockenes, feinkörniges Zink, dafs es die Flüssigkeit eben überragte, einwirken liefs, nach Erwärmen am Rückflufskühler und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser den erwarteten sekundären Amylalkohol, das Diäthylkarbinol

$$H.COOC_2H_5 + 2C_2H_5J + H_2O + 2Zn$$
$$= HO.C\begin{cases}H\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + C_2H_5.OH + ZnJ_2 + ZnO.$$

Durch Vermittelung des Zinks werden also bei diesen Reaktionen die beiden Sauerstoffvalenzen der Karboxylgruppe durch zwei Alkylgruppen ersetzt.

Hofmanns[2] Untersuchungen ergaben, dafs auch Jodallyl sich zu solchen Umsetzungen eignet.

Eine glänzende Anwendung hat die Methode dann in den Arbeiten von Tiemann, die zur Herstellung des künstlichen Veilchenöls führten, gefunden. In einer Weise, die den Arbeiten Saytzeffs entspricht, reagieren Methylheptenon, Zink und Allyljodid miteinander. Es bildet sich dabei nach den Gleichungen:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + Zn + CH_2{=}CH{-}CH_2J$$
$$= \underset{\displaystyle CH_3}{CH_3{-}\overset{}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}(OZnJ){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

und

$$2[\underset{\displaystyle CH_3}{CH_3{-}C}{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{C}({-}OZnJ){-}CH_2{-}CH{=}CH_2] + 2H_2O$$
$$= ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2[\underset{\displaystyle CH_3}{CH_3{-}C}{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{COH}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2]$$

Homolinalool, zu dessen Darstellung man nach Tiemann und Schmidt[3] folgender Art verfährt.

In einen Kolben von etwa 3 Liter Inhalt, welcher zur Hälfte mit granuliertem Zink gefüllt ist und in einer guten Kältemischung steht, trägt man allmählich in kleinen Portionen und im Verlauf von ca. zwei Stunden ein Gemisch aus 150 g Allyljodid und 120 g Methylheptenon ein. Das Gemisch läfst man unter zeitweiligem Umschütteln einen Tag in der starken Kältemischung, zwei Tage in Eiswasser und ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Das Zink überzieht sich allmählich mit einer hellbraunen, durchsichtigen, zähen Masse, welche sich auf Zusatz von Eiswasser in Gestalt weifslicher Flocken loslöst.

Beim Erwärmen mit Wasser scheidet sich ein Öl ab, welches im Dampfstrom destilliert wird. Das Destillat besteht aus einem Gemenge von ge-

---

[1] *Ann.* 175. 363. — [2] *Ann.* 201. 85. — [3] *B.* 29. 693.

bildetem Diallyl, von unzersetztem Methylheptenon und Homolinalool. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum werden 50 g Methylheptenon als ein unter 15 mm Druck bei 90° übergehendes Öl wiedergewonnen. Danach destillieren unter demselben Druck zwischen 90 und 119° 80 g eines Gemenges aus Methylheptenon und Homolinalool über. Um die letztere Verbindung zu isolieren, wird das Gemenge mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf 150° erhitzt, wobei Homolinalool in den korrespondierenden Essigsäureester übergeht. Dieser läfst sich durch fraktionierte Destillation von dem beigemengten Methylheptenon bis auf Spuren trennen, deren Abscheidung damals nicht völlig gelungen ist.

Das so dargestellte Homolinaloylacetat siedet unter 15 mm Druck bei 111—117°. Das durch Verseifen des beschriebenen Essigesters erhaltene Homolinalool siedet unter 14 mm Druck bei 102—104°.

Als Zincke[1] 100 g Benzylchlorid und 72 g Toluol mit Zink kochte, bekam er 32 g Destillat und 90 g Rückstand. Die Reaktion war nach der Gleichung

$$C_6H_5—CH_2Cl + C_6H_5—CH_3 = C_6H_6—CH_2—C_6H_4—CH_3 + HCl$$

verlaufen.

Kegel[2] empfiehlt bei der Darstellung von Naphtylketonen aus Naphtalin und Benzoylchlorid, das $1^1/_2$ fache der theoretischen Menge vom Naphtalin zu nehmen und zur Vermeidung einer allzu heftigen Einwirkung nur einen kleinen Zinkstreifen in die erhitzte Flüssigkeit tauchen zu lassen. Es bilden sich bei der Reaktion zwei Ketone.

Zinkchlorid.

Auf die grofse Verwendbarkeit des Zinkchlorids bei Kondensationen hat O. Fischer[3] zuerst mit der Bemerkung hingewiesen, dafs seine Wirkung geradezu überraschend sei und einigermafsen an die des Aluminiumchlorids erinnere. Für Chlorzinkschmelzen sollen sich kupferne Schalen sehr eignen. Es kommt zumeist in fester Form aber auch in Lösung zur Verwendung. Wir werden seine kondensierende Wirkung kennen lernen, als die Acylierung beförderndes Mittel, zwischen Olefinen und Säuren, Aldehyden (Orthoameisensäureester), Ketonen und Aminen u. s. w., zwischen Phenolen und Alkoholen, Amiden nebst Säuren, zwischen Säureanhydriden und Säuren, sowie zwischen Chloriden und Amiden und schliefslich seine Brauchbarkeit für innere Kondensationen.

Fischer verwendet das Chlorzink stets in fein gepulverter Form und möglichst trocken, da der günstige Verlauf der Reaktionen wesentlich von seiner guten Beschaffenheit abhängt, namentlich mufs es von basisch kohlensaurem Zink frei sein, das im Handelsprodukt zuweilen in beträchtlicher Menge enthalten ist. Nach Merz und Müller[4] erhält man es in der gewünschten Reinheit, wenn man durch käufliches, fast immer oxychloridhaltiges,

---

[1] *Ann.* 159. 373. — [2] *Ann.* 247. 180. — [3] *Ann.* 206. 86. — [4] *B.* 19. 2902.

in einer Retorte eingeschmolzenes Material trockenen Chlorwasserstoff bis zum Überschuſs leitet. Meist ist die Absorption nicht unerheblich. Den überschüssigen Chlorwasserstoff verdrängt man durch trockenes Wasserstoffgas.

Nach Lorenz[1] jedoch enthält selbst geschmolzenes Chlorzink immer noch eine gewisse Menge Wasser, welches man am besten auf elektrolytischem Wege entfernt. Derartig entwässertes Chlorzink zieht nach ihm stärker Wasser an als selbst Phosphorsäureanhydrid. Es wäre wünschenswert, daſs es käuflich zu haben wäre.

Daſs der Zusatz von Chlorzink die Acetylierung durch Essigsäureanhydrid sehr erleichtert, ist bereits auf S. 624 erwähnt worden. Hier mag noch hinzugefügt werden, daſs, wenn man Glycerin mit dem vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stückchen Chlorzink zusammenbringt, die Einwirkung explosionsartig heftig wird.[2] Als Erwig und Königs[3] ein Stückchen Chlorzink in 20—22 ccm Essigsäureanhydrid lösten und der fast kochend heiſsen Lösung 5 g Dextrose zufügten, erhielten sie die Pentacetylverbindung des Traubenzuckers in einer Ausbeute von etwa 60 %. Lieſsen sie die Lösung bei Wasserbadtemperatur wirken und kochten nach einer halben Stunde eine kurze Zeit, so hatte sich Oktacetyldiglykose gebildet.

Wie Kondakoff[4] unter Darlegung der Gründe gezeigt hat, lassen alle älteren Methoden zur Darstellung der Ester tertiärer Alkohole sehr viel zu wünschen übrig. Er fand nun in einer ausführlichen Arbeit über das Zinkchlorid als Kondensationsmittel in diesem ein Reagens, welches zur Herstellung dieser Ester gar nicht die tertiären Alkohole erfordert, sondern sie in beliebigen Mengen in reinem Zustande rasch aus Olefinen und Säuren zu gewinnen ermöglicht. Bei der Synthese dieser Ester hielt er nach Möglichkeit folgende Bedingungen ein. Die Säuren und Kohlenwasserstoffe werden in molekularen Mengen genommen, das Zinkchlorid in der Menge von 3—5 g auf 25 g Kohlenwasserstoff. Die Zeit der Einwirkung betrug immer 20 Stunden. Die Temperatur des Reaktionsgemisches überstieg nicht 20°. Die Reaktion wurde in Kolben, deren Inhalt von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde, ausgeführt.

Bringt man z. B. zur Mischung aus 25 g Trimethyläthylen 22 g Essigsäure und fügt 5 g gepulvertes Zinkchlorid zu, so zerflieſst letzteres sofort ohne Erwärmen und die Flüssigkeit teilt sich in zwei Schichten. Trennt man einige Minuten nach Beginn der Reaktion die beiden Flüssigkeiten und verdünnt die schwerere mit Wasser, so scheidet sich der tertiäre Ester in einer schlieſslichen Ausbeute von 20 % ab. Läſst man nach Bildung der Schichten längere Zeit stehen, so krystallisiert die Doppelverbindung $C_5H_{10} . 2ZnCl_2 . CH_3 . COOH$ aus. Diese Verbindung ist es, welche bei ihrer Zersetzung mit Wasser den Ester liefert.

Jedenfalls wird durch die Einwirkung des Wassers auf das Zinkchlorid in diesem Falle unter Bildung wohl von Zinkoxychlorid und Zinkhydroxyd Chlor disponibel, welches Chlorwasserstoff bildend die Esterbilduug im Sinne folgender Gleichung veranlaſst.

[1] *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 10. 78. — [2] *B.* 12. 2059. — [3] *B.* 22. 1465.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 48. 479.

$$\frac{CH_3}{CH_3}>C=C<\frac{CH_3}{H} + CH_3-COOH = CH_3-COO-C(CH_3)=C<\frac{CH_3}{CH_3} + H_2.$$

Wenn auch die Ausbeute an Ester bei längerem Stehen der Mischung besser wird, so treten dafür aber auch in ihr störende Nebenreaktionen auf. Auf die ganz gleiche Art hat er tertiäres Amylformiat, Ausbeute 18 % u. s. f. dargestellt.

Fischer und Körner[1] liefsen 1 Teil Orthoameisensäureäthylester und 3—4 Teile Dimethylanilin unter Anwendung von etwa 2 Teilen nach und nach zugesetztem Chlorzink einige Stunden auf dem Wasserbade aufeinander einwirken. Zur Isolierung des nach der Gleichung

$$H-C\begin{cases}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{cases} + 3C_6H_5.N<\frac{CH_3}{CH_3} = H-C\begin{cases}C_6H_4.N<\frac{CH_3}{CH_3}\\C_6H_4.N<\frac{CH_3}{CH_3}\\C_6H_4.N<\frac{CH_3}{CH_3}\end{cases} + 3C_2H_5.OH$$

entstandenen Hexamethylparaleukanilins wird die blau gefärbte Masse zuerst mittels Wasserdampf vom überschüssigen Dimethylanilin befreit, dann der Rückstand in Salzsäure gelöst und nun die Lösung in kalt gehaltenes Ammoniak eingetragen, wobei die Base in fast theoretischer Menge sich in krystallisiertem Zustande abscheidet.

Boessnek[2] giebt folgendes an: Läfst man 20 Teile Chloralhydrat, 50 Teile Diäthylanilin und 10 Teile Zinkchlorid bei Wasserbadtemperatur aufeinander wirken, so färbt sich die Masse bald blaugrün und wird nach 5 Stunden zäh. Löst man jetzt in verdünnter Schwefelsäure, so fällt durch Ammoniak im Überschufs das Dekaäthylpentamidopentaphenyläthan

$$CCl_3-C\begin{cases}O\\H\end{cases} + 5C_6H_5.N<\frac{C_2H_5}{C_2H_5} = \begin{matrix}\frac{H_5C_2}{H_5C_2}>N.C_6H_4\\\frac{H_5C_2}{H_5C_2}>N.C_6H_4\\\frac{H_5C_2}{H_5C_2}>N.C_6H_4\end{matrix}>C-C\begin{cases}H\\C_6H_4.N<\frac{C_2H_5}{C_2H_6}\\C_6H_4.N<\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\end{cases} + H_2O + 3HCl$$

aus.

Löst man aber 20 g Chloralhydrat in 60 g Diäthylanilin und trägt in die Mischung unter Umrühren 10 g Zinkchlorid, nimmt nach zweitägigem Stehen bei 40° die Masse mit Salzsäure auf und löst das auf Ammoniakzugabe ausfallende Zinkoxydhydrat durch überschüssiges Ammoniak wieder auf, so kann man aus der Lösung mit Äther Diäthylamidophenyloxytrichloräthan ausschütteln.

$$CCl_3-C\begin{cases}H\\O\end{cases} + C_6H_5.N<\frac{C_2H_5}{C_2H_5} = CCl_3-C\begin{cases}H\\C_6H_4.N<\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\\OH\end{cases}.$$

Infolge der niedrigen Temperatur waren also im zweiten Falle nicht nur die Chloratome nicht in Wirksamkeit getreten, sondern hatte auch nur eine Addition der Ausgangsmaterialien stattgefunden, ohne dafs aus dem Produkt Wasser austrat.

---

[1] *B.* 17. 99. — [2] *B.* 19. 367.

Priebs[1] mischte Benzaldehyd und Nitromethan im Verhältnis der Molekulargewichte, gab auf 25 g der Mischung 1,5 g Chlorzink zu, und erhitzte im Einschlufsrohr 8 Stunden auf 160°. Er erhielt so etwa 40% Ausbeute an Phenylnitroäthylen,

$$C_6H_5-C\lessgtr^{H}_{O} + CH_3.NO_2 = C_6H_5-CH{=}CH.NO_2 + H_2O,$$

das im Wasserdampfstrom von den zuerst übergehenden unangegriffenen Ausgangsmaterialien getrennt wurde.

Befindet sich aber die Nitrogruppe im Benzaldehyd, so mufs man die Temperatur weit niedriger halten. So erhitzten Fischer und Schmidt[2] z. B. 1 Teil Orthonitrobenzaldehyd mit dem 3—4 fachen Gewicht Dimethylanilin unter allmählicher Zugabe von 1 Teil Chlorzink auf dem Wasserbade und mufsten Sorge tragen, dafs die Temperatur nicht über 100° stieg, sonst verharzt die Schmelze, indem Oxydation durch die Nitrogruppe des Aldehyds eintritt. Ausbeute fast quantitativ.

$$C_6H_4.NO_2-CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_4.NO_2-CH{=}[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + H_2O.$$

Auch kondensierte Fischer[3] Paranitrobenzaldehyd mit 2 Mol. Diphenylamin entsprechend der Gleichung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\CHO\end{matrix}\right. + 2NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right. = H-C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.NO_2\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{matrix}\right. + H_2O$$

zu Diphenyldiamidonitrotriphenylmethan, indem er ein Gemisch von 5 Teilen Paranitrobenzaldehyd, 12 Teilen Diphenylamin und 12 Teilen Chlorzink so lange auf 100° erhitzt, bis der Aldehyd verschwunden war. Die so erhaltene Schmelze wird zur Entfernung des Chlorzinks mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei das Kondensationsprodukt als grünlich gelbe Masse zurückbleibt.

Auch Cyanbenzaldehyd verträgt diesen Schmelzprozefs. 4 kg m-Cyanbenzaldehyd[4] sollen z. B. mit 7,5 kg Dimethylanilin und 6 kg festem Chlorzink so lange unter Umrühren erhitzt werden, bis der Geruch nach Cyanaldehyd verschwunden ist. Wird die Masse zu steif, so kann man zur Verdünnung etwas Wasser zugeben. Nach beendigter Reaktion treibt man mit einem kräftigen Dampfstrom das überschüssige Dimethylanilin ab, und trennt die zurückbleibende Leukobase von der überstehenden Chlorzinklösung.

$$C_6H_4<^{CN}_{CHO} + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_4<^{CN}_{CH{=}[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2} + H_2O.$$

Die Base, das m-Cyantetramethyldiamidotriphenylmethan erstarrt bald, worauf sie aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Für derartige sich mit grofser Leichtigkeit vollziehenden Aldehydkondensationen kann das Chlorzink auch in gelöster Form zur Anwendung kommen. Benutzt man als Lösungsmittel Eisessig, so sei darauf aufmerksam gemacht, dafs dieser, wenn er durch Destillation wiedergewonnen wird, chlorzinkhaltig

---

[1] *Ann.* 225. 321. — [2] *B.* 17. 1889. — [3] *D. R.-P.* 16707.
[4] *D. R.-P.* 70537.

wird, und dann kondensierende Wirkungen zeigt, die reinem Eisessig nicht zukommen.

Zufolge einer Patentangabe[1] reagieren die Nitrobenzaldehyde mit alkylierten m-Amidophenolen in alkoholischer Chlorzinklösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterwärmung.

Auch soll man 16 kg Chlorzink in 24 kg Alkohol lösen mit 27 kg Dimethylanilin und 14 kg o-Chlorbenzaldehyd[2] versetzen und 2 Tage unter Rückflufs zum Kochen erhitzen. Hierauf wird der Alkohol abdestilliert, die Schmelze in überschüssiges wässeriges Ammoniak gegossen, und die ammoniakalische Zinkoxydlösung von der ausgeschiedenen noch Dimethylanilin enthaltenden Base getrennt. Letztere wird durch Destillation mit Wasserdampf vom Dimethylanilin befreit, sodann abfiltriert und getrocknet.

$$C_6H_4{<}{}^{Cl}_{CHO} + 2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_4{<}{}^{Cl}_{CH=[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2} + H_2O.$$

Erwärmt man 24 kg m-Oxybenzaldehyd[3] und 116 kg Äthylbenzylanilinsulfosäure mit 120 kg Chlorzinklösung (1:1) 2 Tage auf dem Wasserbade, so hat sich m-Oxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethandisulfosäure gebildet. Zu ihrer Gewinnung kocht man das Reaktionsprodukt mehrere Male mit Wasser aus, wobei sich die in Wasser schwer lösliche Sulfosäure als eine zähe Masse abscheidet, welche beim Erkalten fest wird und sich dann leicht pulvern läfst. Das in guter Ausbeute erhaltene Produkt ist in diesem Zustande bereits sehr rein.

Das Aceton, zu dem wir jetzt als Keton kommen, bietet uns wieder einmal Gelegenheit zur Berührung des Punktes des verschiedenen Verhaltens von Körpern je nach der Wahl der Kondensationsmittel.

So erhielt z. B. Varennes[4] durch Einwirkung von Chlorzink auf Aceton kein Mesitylen, während nach dem Zusammenbringen von 180 g Aceton mit 300 g Schwefelsäure, die 1 Stunde miteinander erwärmt waren, durch Abblasen mit Wasserdampf 40 g unreines Mesitylen übergetrieben wurden.

(Weiter lehrt eine Mitteilung von Bamberger und Berlé[5], dafs Körper, die sich miteinander direkt kondensieren, durch Chlorzink und namentlich durch einen Überschufs desselben manchmal in diesem Vermögen sehr beeinträchtigt werden. Denn man erhält das Phtalon des α_1 m-Dimethylbenzimidazols, wenn man 4 g der Anhydrobase mit 6 g Phtalsäureanhydrid im Ölbade auf 200° 2 Stunden erhitzt. Zusatz von Chlorzink drückt dagegen die Ausbeute, die so etwa 100% der angewendeten Base beträgt, nur herab, und bei Verwendung von 8 g Chlorzink auf 4 g Base sinkt sie geradezu auf Null.)

Mit Chlorzink im Einschlufsrohr arbeitete Doebner[6] ursprünglich, und erhielt, als in einem solchen 1 Mol. Aceton, 2 Mol. Dimethylanilin nebst 1 Mol. Chlorzink einige Stunden auf 150° erhitzt waren, nach der Gleichung

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CO + 2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}\frac{C_6H_4.N(CH_3)_2}{C_6H_4.N(CH_3)_2} + H_2O$$

Tetramethyldiamidodiphenyldimethylmethan.

---

[1] *D. R.-P.* 62574. — [2] *D. R.-P.* 94176. — [3] *D. R.-P.* 69199.
[4] *B. Par.* 40. 266. — [5] *Ann.* 273. 319. — [6] *B.* 12. 813.

Dennstedt und Zimmermann[1] haben Kondensationen mit Aceton in der Pyrrolreihe ausgeführt. Ihre Erfolge waren keine übermäfsigen.

Werden gleiche Gewichtsmengen Pyrrol

```
CH——CH
||    ||
CH    CH
  \  /
   N
   H
```

und Aceton mit gekörntem Chlorzink versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit bald bis zum Sieden. Man kocht noch einige Zeit am Rückflufskühler, giefst dann vom Chlorzink in eine tubulierte Retorte ab und fraktioniert. Nachdem Aceton und Pyrrol übergegangen ist, steigt das Thermometer allmählich bis über 200°. Nach öfter wiederholtem Fraktionieren des über 140° Übergehenden hat sich die Hauptmenge in der Fraktion 170—180° angesammelt, ein geringerer Teil in einer zwischen 200—210° siedenden Fraktion. Sie nehmen an, dafs das bei 170—180° übergehende Öl, nach dessen Fraktionierung die Analyse die Zahlen für $C_7H_{11}N$ ergiebt, ein Isopropylpyrrol $C_4H_4N—C_3H_7$ ist.

Die Säureanhydridkondensationen mit substituierten Aminen aller Art mittels Chlorzink haben eine sehr grofse technische Bedeutung erlangt.

Fischer[2] arbeitete seiner Zeit z. B. folgender Art: 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Dimethylanilin werden nach und nach mit trockenem Chlorzink versetzt, dessen Menge zweckmäfsig ebensoviel beträgt, wie das angewandte Dimethylanilin. Die Einwirkung beginnt schon auf dem Wasserbade, und erwärmt man unter sorgfältigem Umrühren einige Stunden auf diesem. Zur Beendigung der Reaktion wird hierauf im Ölbade noch etwa 4 Stunden auf 120—150° erhitzt. Die Masse wird allmählich dickbreiig und erstarrt beim Erkalten zu einem spröden harten Klumpen, den man in heifser verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst.

$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>O + 2\,C_6H_5N<{}^{CH_3}_{CH_3} = H_2O + C_{24}H_{24}N_2O_2.$$

Die Flüssigkeit versetzt man in einem geräumigen Kolben mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge, worauf die Basen sich als dunkles Öl oben abscheiden, während das Chlorzink in Lösung bleibt. Durch einen kräftigen Dampfstrom bläst man alsdann alles nicht verbrauchte Dimethylanilin ab. Das im Rückstand bleibende Phtalein erstarrt hierauf beim Erkalten. Ausbeute ca. 50 % der Theorie.

Die Einwirkung von m-Amidophenol und seinen Substitutionsprodukten auf Phtalsäureanhydrid führt zu den Rhodaminen, einer sehr wertvollen Klasse von Farbstoffen, die zum Färben von Wolle und Seide dienen, jedoch keine Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser haben. Ersetzt man aber das Phtalsäureanhydrid $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>O$ durch das seiner Konstitution nach ihm ähnliche Bernsteinsäureanhydrid[3] $C_2H_2<{}^{CO}_{CO}>O$, so kommt man zu Rhod-

[1] *B.* 20. 851. — [2] *Ann.* 206. 86. — [3] siehe auch *B.* 6. 664 u. 15. 555.

aminen, die im Gegensatz dazu gerade eine intensive Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser wie Baumwolle, Papier zeigen. Auch hier dient das Chlorzink als Kondensationsmittel der beiden Komponenten.

5 kg Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid werden dazu mit 12 kg Dimethylmetaamidophenol[1] und 2 kg Chlorzink während 3 Stunden auf 170° im Ölbade erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein pulverisiert und in heifser Salzsäure gelöst. Das Produkt

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}\overset{Cl}{N}{=}C_6H_3{<}\overset{O}{\underset{C}{}}{>}C_6H_3{-}N{<}\frac{CH_3}{CH_3} \qquad C{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}H_2{-}CH_2{-}COOH$$

geht hierbei unter prachtvoll blauroter Färbung in Lösung, und beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz des Bernsteinsäurerhodamins in braunen Nadeln aus.

Chlorzink kondensiert auch Säurechloride mit Anhydriden. Doebner[2] erhitzte z. B. Benzoesäureanhydrid mit Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben. Reaktion trat aber erst nach Zusatz von ein wenig Chlorzink ein, welche Zugabe einigemal wiederholt wurde. Nach 8 Stunden rief es keine weitere Salzsäurebildung mehr hervor, und der Prozefs wurde als beendigt angesehen. Er kam so über das Chlorid zur Benzoylbenzoesäure, indem er das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzte.

$$\begin{matrix}C_6H_5{-}CO\\C_6H_5{-}CO\end{matrix}{>}O + C_6H_5{-}COCl = C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}COCl + C_6H_5{-}COOH.$$

Auch sonstige Chloride mit nicht gar zu fest gebundenem Chlor eignen sich für diese Art der Kondensation. So reagieren Fluoresceinchlorid und seine Halogensubstitutionsprodukte ebenso wie mit den sekundären Aminen der aliphatischen Reihe und den primären und sekundären Mono- und Diaminen der aromatischen Reihe auch mit Amidophenoläthern unter Bildung von Farbstoffen, wenn man Chlorzink als Kondensationsmittel anwendet. Man mischt dazu z. B. 5 kg Paraanisidin,[3] 7,4 kg Fluoresceinchlorid und 4 kg Chlorzink,

$$C\begin{matrix}{-}C_6H_3{<}Cl\\{-}C_6H_3{<}Cl\\{-}C_6H_4.COO\end{matrix}\ (C_6H_3{>}O{<}C_6H_3) + 2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}O.CH_3\\NH_2\end{matrix} = C\begin{matrix}{-}C_6H_3{<}NH.C_6H_4{-}O.CH_3\\{-}C_6H_3{<}NH.C_6H_4{-}O.CH_3\\{-}C_6H_4.COO\end{matrix}\ (C_6H_3{>}O{<}C_6H_3) + 2\,HCl,$$

und erhitzt $^1/_2$—1 Stunde unter Rühren auf 220—230°. Gegen Ende der Operation wird die Schmelze fest. Sie wird gepulvert, mit verdünnter Salz-

[1] *D. R.-P.* 51983. — [2] *B.* 14. 648. — [3] *D. R.-P.* 53300.

säure ausgekocht, und der abfiltrierte Farbstoff gepreſst und getrocknet. Da er in Wasser unlöslich ist, wird er sulfiert, und die Sulfosäure ins Natriumsalz übergeführt.

Zur Gewinnung der Homologen des Phenols, Naphtols, Resorcins u. s. w. soll Chlorzink ganz allgemein brauchbar sein. Man erhält sie, wenn man 1 Mol. des betreffenden Phenols[1] mit 1 Mol. des betreffenden Alkohols und der anderthalbfachen Menge wasserfreien Chlorzinks so lange erhitzt, bis sich die Masse in zwei Schichten teilt. Das ausgeschiedene Öl wird durch Waschen mit Wasser und verdünnter Säure gereinigt und rektifiziert.

Liebmann[2] erwärmte z. B. am Rückfluſskühler 100 g Phenol in 80 g Isobutylalkohol gelöst mit 240 g Zinkchlorid, worauf unter starker Wasserabspaltung Reaktion eintrat. Nach dem Auftreten weiſser Dämpfe, welche eine weitergehende Zersetzung ankündigten, lieſs er erkalten und löste die Schmelze in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Das aufschwimmende Öl reinigte auch er durch Rektifikation und kam so nach der Gleichung

$$C_6H_5.OH + C_4H_9.OH = C_6H_4{<}^{OH}_{C_4H_9} + H_2O$$

zum Isobutylphenol. Ausbeute 105 g aus 100 g Phenol.

Erhitzte man nach Nencki und Sieber[3] die Phenole mit Säuren in Gegenwart von Chlorzink, so geht der Säurerest an den Ring und man kommt zu aromatischen Oxyketonen.

So lösten Goldzweig und Kaiser[4] 2 Teile Chlorzink in 1 Teil Propionsäure in der Wärme, fügt 1 Teil Resorcin $C_6H_4{<}^{OH}_{OH}$ zu und erhitzten bis zum eintretenden Beginn der Reaktion. Aus der erkalteten mit Wasser durchgeschüttelten Schmelze schied sich das Propionylresorcin $C_6H_3(OH)(OC{-}CH_2{-}CH_3)(OH)$ krystallisiert ab.

Ebenso kamen Komarowsky und Kostanecki[4] zum Benzoresorcin, als sie 1 Teil Resorcin $1^1/_2$ Teile Benzoesäure und $1^1/_2$ Teile Chlorzink einige Minuten lang im Ölbade auf 160° erhitzten, die Schmelze mit Wasser wuschen, nunmehr in Soda lösten, filtrierten und Kohlensäure einleiteten, welche das Benzoresorcin oder Dioxybenzophenon $C_6H_3(OH)(OH)(OC.C_6H_5)$ ausfällt, während der Überschuſs der Benzoesäure gelöst bleibt.

Mit Aminen reagieren Phenole in Gegenwart von Chlorzink so, daſs ihr Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom der Amidgruppe als Wasser austritt. Dabei ist es nach Calm[5] gut, dem Chlorzink noch Chlorcalcium zuzusetzen. So erhielt er bei Anwendung eines Gemisches von Chlorcalcium mit Chlorzink ausgezeichnete Resultate. Die Ausbeuten gingen bis zu 90% der Theorie. Er erhitzte z. B. 1 Mol Hydrochinon mit 4 Mol. Anilin, 3—4 Mol. Chlorcalcium und $^1/_2$ Mol. Chlorzink auf 200—210° im Einschluſsrohr und erhielt Diphenyl-p-Phenylendiamin.

[1] *D. R.-P.* 17311. — [2] *B.* 14. 1842.
[3] *J. pr. Ch.* 2. 23. 147. — [4] *J. pr. Ch.* 2. 43. 91.
[5] *B.* 16. 2786.

$$C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_6H_5.NH_2 = C_6H_4(NH.C_6H_5)_2 + 2\,H_2O.$$

Wir kommen nun zu jener inneren Kondensation der Kondensationsprodukte des Phenylhydrazins mit Aldehyden und Ketonen, welche die Indolderivate so leicht zugänglich gemacht haben. Die Reaktion verläuft hier stets so, dafs der äufsere Stickstoff der Hydrazingruppe als Ammoniak abgespalten wird und die Reste zum Indolring zusammentreten. Die Grundlagen des Verfahrens stammen von E. FISCHER.

FISCHFR und HESS[1] haben seiner Zeit angegeben, dafs die Verbindungen der sekundären, aromatischen Hydrazine mit dem Brenztraubensäureester beim Erhitzen mit Salzsäure die Elemente des Ammoniaks verlieren, und sich in Ester der Indole verwandeln.

$$C_6H_4{<}^{CH}_{C-NH-N=C<^{CH_3}_{COO.C_2H_5}} = C_6H_4{<}^{C-CH}_{C-NH}{>}C-COO.C_2H_5 + NH_3.$$

Phenylhydrazonbrenztraubensäureester — Indolkarbonsäureester

Aus der Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure wurde auf die gleiche Weise die Methylindolkarbonsäure gewonnen.

Nach den damals erhaltenen Resultaten schien die Reaktion auf die sekundären Hydrazine und die Brenztraubensäure beschränkt. Denn aus der Verbindung des primären Phenylhydrazins mit derselben Ketonsäure wird auf diesem Wege kein Kentonabkömmling erhalten. Dasselbe gilt für die Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen, welche durch verdünnte Mineralsäuren nicht in Indolkörper verwandelt, sondern in ihre Komponenten gespalten werden.

Doch gelang es hernach FISCHER[2] durch Anwendung anderer Ammoniak abspaltender Mittel jenen isoliert dastehenden Vorgang zu einer ganz allgemeinen Synthese von Indolderivaten auszubilden.

Die primären und sekundären aromatischen Hydrazine reagieren bekanntlich allgemein mit Ketonen und Aldehyden unter Wasseraustritt. Z. B. liefern Phenylhydrazin und Aceton

$$C_6H_5-NH-NH_2 + CO<^{CH_3}_{CH_3} = C_6H_5-NH-N=C<^{CH_3}_{CH_3} + H_2O$$

das Phenylhydrazinaceton.

Methylphenylhydrazin und Aceton liefern Methylphenylhydrazinaceton.

$$C_6H_5-N(CH_3)-NH_2 + CO<^{CH_3}_{CH_3} = C_6H_5-N(CH_3)-N=C<^{CH_3}_{CH_3} + H_2O.$$

Phenylhydrazin und Propylaldehyd geben so Propylidenphenylhydrazin.

$$C_6H_5-NH-NH_2 + CH_3-CH_2-CHO = C_6H_5-NH-N=CH-CH_2-CH_3 + H_2O.$$

---

[1] *B.* 17. 559. — [2] *Ann.* 236. 116.

Werden nun diese Produkte in der gleich zu beschreibenden Weise mit Zinkchlorid behandelt, so verlieren auch sie die Elemente des Ammoniaks und verwandeln sich in Indolderivate. So liefert Acetonphenylhydrazin das Methylketol

$$C_6H_5-NH-N=C\Big\langle{}^{CH_3}_{CH_3} = \begin{array}{ccccc} & CH & & CH & \\ HC & & C & & \\ & & \| & & C.CH_3 \\ HC & & C & & \\ & C & & NH & \\ & H & & & \end{array} + NH_3.$$

Acetonmethylphenylhydrazin liefert Dimethylindol

$$C_6H_5-N(CH_3)-N=C\Big\langle{}^{CH_3}_{CH_3} = \begin{array}{ccccc} & CH & & CH & \\ HC & & C & & \\ & & \| & & C.CH_3 \\ HC & & C & & \\ & CH & & N.CH_3 & \end{array} + NH_3.$$

Propylidenphenylhydrazin liefert Skatol

$$C_6H_5-NH-N=CH-CH_2-CH_3 = \begin{array}{ccccc} & CH & & C.CH_3 & \\ HC & & C & & \\ & & \| & & CH \\ HC & & C & & \\ & CH & & NH & \end{array} + NH_3.$$

Nicht unerwähnt bleibe, dafs auch, wenn man Acetonphenylhydrazin in konzentrierter Schwefelsäure löst, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und mit Wasser verdünnt, sich durch Destillation mit Wasserdampf kleine Mengen von Methylketol gewinnen lassen.

Etwas bessere Resultate erhält man bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Acetonphenylhydrazin, wobei das Öl durch Bildung eines Hydrochlorats erstarrt. Wird das letztere bis auf 200° weiter erhitzt, so entsteht ebenfalls Methylketol in wechselnder Menge. Aufserordentlich viel glatter verläuft aber der Prozefs bei Anwendung von Chlorzink, welches sonach hier das geeignetste Mittel ist.

Dazu mischt man das Acetonphenylhydrazin mit der vier- bis fünffachen Menge festen Chlorzinks[1] und erhitzt in einem auf 170—180° erwärmten Bade. Nach 1—2 Minuten tritt die Reaktion ein, und ist in wenigen Minuten beendet. Hierbei schmilzt die Masse und färbt sich dunkel. Wird sie nach dem Erkalten zur Lösung des Chlorzinks mit Wasser behandelt und mit Wasserdampf destilliert, so geht das Methylketol[2] als fast farbloses rasch ersarrendes Öl in die Vorlage. Die Ausbeute beträgt mehr als 60% der Theorie.

Wird das Acetonmethylphenylhydrazin mit der fünffachen Menge Chlorzink einige Stunden auf 130° erhitzt, so resultiert eine dunkle Schmelze, aus welcher durch Destillation mit Wasserdampf sehr leicht und in grofser Menge das Dimethylindol abgetrieben wird.

---

[1] *D. R.-P.* 38784. — [2] siehe auch *B.* 13. 187.

Mischt man Propylidenphenylhydrazin mit der gleichen Gewichtsmenge gepulverten Chlorzinks, so tritt manchmal die Reaktion von selbst unter lebhafter Wärmeentwickelung und Aufschäumen der Masse ein. Im anderen Falle erhitzt man in einem Bade, bis die gleichen Erscheinungen eintreten. Aus der dunklen Schmelze wird durch Destillation mit Wasserdampf eine grofse Menge von Skatol gewonnen, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin rein ist.

Acetophenonphenylhydrazin so bei 170° behandelt, liefert ganz glatt Phenylindol $C_6H_4.CH:C(C_6H_5).NH$. Desoxybenzoinphenylhydrazin giebt Diphenylindol $C_6H_4.C(C_6H_5):C(C_6H_5).NH$. Selbst in der Naphtalinreihe sind die Bedingungen die gleichen, und so erhält man aus Aceton-β-Naphtylhydrazin das Methyl-β-Naphtindol $C_{10}H_6.CH:C(CH_3).NH$.

Weiter kann man auch hier statt der gewöhnlichen Ketone und Aldehyde deren Karbonsäuren verwenden.

Wird Phenylhydrazinlävulinsäure

$$C_6H_5-NH-N=C\begin{cases}CH_3\\CH_2-CH_2-COOH\end{cases}$$

mit Chlorzink einige Stunden im Ölbade auf 120—130° erhitzt, so bleibt beim Behandeln der Schmelze mit schwacher Salzsäure eine gelbgefärbte Masse ungelöst, welche beim Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Krystalle der Methylindolessigsäure

```
      CH     C—CH2—COOH
  HC⁄   ⁀C⁄  \\
   |     |    C—CH3
  HC\   ⁄C\  /
      CH     NH
```

liefert.

Neben ihr entsteht in geringer Menge eine zweite Säure, wahrscheinlich Indolpropionsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH=C-CH_2-CH_2-COOH\\NH\end{cases}$.

Erhitzt man die Phenylhydrazinbenztraubensäure mit der gleichen Menge Chlorzink auf 190°, so erfolgt eine heftige Reaktion, und durch Destillation der dunklen Schmelze mit Wasserdampf erhält man kleine Mengen von Indol, welches durch Zersetzung einer intermediär gebildeten Indolkarbonsäure entsteht. Glatter ist hier der Vorgang bei Anwendung des Esters. In ihm ist ja auch das so bewegliche Wasserstoffatom der Karboxylgruppe festgelegt.

Wird der Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthylester[1] mit dem gleichen Gewichte Chlorzink einige Zeit auf 190° erhitzt, so resultiert eine dunkle Schmelze, welche, mit Wasser behandelt, an Äther in reichlicher Menge ein Öl abgiebt, das zum grofsen Teil aus Indolkarbonsäureester besteht. Beim Erwärmen mit Alkalien wird derselbe leicht verseift und beim Ansäuern der Lösung scheidet sich die Indolkarbonsäure krystallinisch ab. Beim Erhitzen über 220° verliert sie, wie so viele derartige Säuren, die Elemente der Kohlensäure und liefert reichliche Mengen Indol. Diese früher wohl beste Darstellung des Indols selbst ist aber inzwischen durch die von uns bei den Salzsäurekondensationen kennen gelernte THIELEsche Darstellungsweise (siehe Seite 674) überholt.

[1] *B.* 16. 2243.

Nach der Chlorzinkmethode hat BRUNCK[1] auch das Thiënylindol $C_6H_4<{}^{CH}_{NH}>C.C_4H_3S$ dargestellt.

Die Abspaltung von Ammoniak und zwar in fast quantitativer Weise in Gegenwart von Chlorzink war schon früher beobachtet gewesen, schien aber kein besonderes Interesse zu bieten.

Nach HANTZSCH[2] entsteht nämlich unter Ammoniakabspaltung ziemlich quantitativ α-Naphtylmethyläther durch Erhitzen

$$C_{10}H_7.NH_2 + CH_3.OH = C_{10}H_7.O.CH_3 + NH_3$$

von ungefähr 3 Teilen Naphtylamin, ebensoviel Methylalkohol und 4 Teilen Chlorzink im Eischlufsrohr auf 180—200°.

Auch gelöstes Chlorzink ist für innere Kondensationen verwendbar.

FRIEDLÄNDER und WEINBERG[3] erwärmten Amidozimtsäureester mit einer möglichst konzentrierten Lösung von Chlorzink in Alkohol einige Stunden auf 80—90° und erhielten beim Übertreiben der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf das Äthylkarbostyril (Äthoxychinolin).

Auch löste BOURQUIN[4] 3 Gewichtsteile Chlorzink in 2 Gewichtsteilen käuflichem Eisessig in der Wärme, gab zur Schmelze 1 Teil Salicylaldehyd, erhitzte kurze Zeit auf 145° und gofs in viel Wasser, worauf sich das Kondensationsprodukt abschied.

$$2\,C_6H_4<{}^{OH}_{CHO} = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O.$$

BINDSCHEDLER[5] verband mit der Kondensation zugleich die Oxydation. Er behandelte 1 Mol. Dimethylparaphenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin in wässeriger Zinkchlorid haltender Lösung bei etwa 30° mit so viel Kaliumbichromat, dafs 2 Atome Sauerstoff abgegeben werden konnten. Nach wenigen Minuten scheiden sich kupferglänzende, analysenreine Krystalle von „Dimethylphenylengrün“ ab.

$$C_6H_4<{}^{N<{}^{CH_3}_{CH_3}}_{NH_2} + C_6H_5N<{}^{CH_3}_{CH_3} + O_2 = C_{16}H_{19}N_3 + 2\,H_2O.$$

Zinkoxyd.

In Gegenwart des säurebindenden Zinkoxyds erhielten DOEBNER und STACKMANN[6] aus Benzotrichlorid und Phenol unter gleichzeitiger Oxydation Benzoylphenol.

Je 30 g Phenol werden mit 20 g Zinkoxyd in einen Kolben gebracht und gut gemischt, worauf der Mischung ganz allmählich 20 g Benzotrichlorid zugefügt werden.

$$2\,C_6H_5{-}CCl_3 + 2\,C_6H_5.OH + 3\,ZnO = 2\,C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4.OH + 3\,ZnCl_2 + H_2O.$$

[1] *Ann.* 272. 201. — [2] *B.* 13. 1347. — [3] *B.* 15. 2103. — [4] *B.* 17. 502.
[5] *B.* 16. 865. — [6] *B.* 9. 1919.

Jeder Tropfen bewirkt eine heftige Reaktion, und durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird diese schliefslich zu Ende geführt. Die rotbraune Masse wird mit Äther ausgezogen, und die ätherische Lösung vom Chlorzink und Zinkoxyd durch Filtration getrennt.

Zinkstaub.

Wie fremd man noch im Jahre 1873 den „Kondensationen" gegenüberstand, ergiebt sich aus folgender Einleitung von Merz[1] zu einer Arbeit über „Ketone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden." Der eine von uns (M.) hat früher mit Kollarits gezeigt, dafs aromatische Säuren und Kohlenwasserstoffe, wenn sie mit wasserentziehenden Agentien erhitzt werden, direkt Ketone liefern. Diese Reaktion legt Versuche nahe, um Ketone auch aus Säurechloriden und Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Da eine direkte Wechselwirkung nicht stattfindet, so hat nach den vorliegenden Erfahrungen u. a. das Insspielziehen einer fremden Reaktion Aussicht auf Erfolg, um vielleicht so durch chemischen Anstofs den erwünschten Prozefs herbeizuführen. Zunächst gelegen war die Erprobung des von Zincke[2] für die Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen gefundenen Verfahrens. Wir haben in der That durch Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden zusammen mit Metallen verschiedene Ketone erhalten u. s. w., doch ergab die Art des Arbeitens sehr schlechte Ausbeuten.

Zincke[3] hatte nämlich bereits auf diesem Wege unter Benutzung von Zinkstaub Benzylchlorid und Benzol

$$C_6H_5-CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + HCl$$

zu Diphenylmethan kondensiert. Später haben Symons und Zincke[4] mit seiner Hilfe auch die Diphenylessigsäure synthetisiert. Man löst zu dem Zweck etwa 20 g Phenylbromessigsäure in 40 g Benzol — bei mehr Material wird die Reaktion zu heftig — und trägt unter

$$CHBr\begin{cases}C_6H_5\\COOH\end{cases} + C_6H_6 = CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\COOH\end{cases} + HBr$$

Erwärmen auf dem Wasserbade so lange in kleinen Mengen Zinkstaub ein, als Wasserstoffentwickelung — herrührend von der Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das Metall — stattfindet. Dann erhitzt man noch einige Stunden unter Rückflufs.

Beim Silber erfuhren wir, dafs durch dessen Einwirkung auf Phtalylchlorid Biphtalyl erhalten worden ist. Bequemer kommt man aber zu ihm, wenn man statt vom Chlorid vom Anhydrid der Säure ausgeht. Dazu verfährt man nach Wislicenus[5] so, dafs man 200 g Phtalsäureanhydrid

$$C_4H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + O\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2Zn = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C=\!=\!=\!=C\\COO\quad OO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2ZnO$$

auf dem Wasserbade in 1 kg Eisessig löst, worauf in kleinen Portionen

[1] *B.* 6. 1240. — [2] *Ann.* 159. 373. — [3] *Ann.* 159. 374. — [4] *Ann.* 171. 123.
[5] *B.* 17. 2179.

eingetragener Zinkstaub beim Umschütteln anfangs schnell verschwindet. Dabei steigt die Temperatur oft bis zum heftigsten Sieden der Flüssigkeit, ohne dafs sich Wasserstoff entwickelt. Sehr bald beginnt die Ausscheidung von feinen zarten Nädelchen, welche die Masse breiig erstarren lassen. Hat man schliefslich 300 g Zinkstaub eingetragen, so wird die auf dem Wasserbade ständig erhitzte Masse wieder dünnflüssiger, und nun macht sich Wasserstoffentwickelung durch Auftreiben des Bodensatzes bemerkbar. Hierauf filtriert man schnell von diesem ab, und wäscht noch mit etwas Eisessig nach, worauf aus dem Filtrat beim Erkalten das Biphtalyl auskrystallisiert.

Als PAAL[1] auf eine Mischung von 18 g Acetylchlorid (das Vierfache der Theorie) und 10 g Benzophenon, welche in trockenem Äther gelöst waren, Zinkstaub wirken liefs, trat freiwilliges Sieden ein, und es bildete sich quantitativ β-Benzpinakolin,

$$O\left\langle \begin{array}{l} C\left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\right. \\ | \\ C\left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\right. \end{array}\right. ,$$

während bei Verwendung von nur 4,5 g Acetylchlorid quantitativ α-Benzpinakolin entsteht.

Zinntetrachlorid.

Zinntetrachlorid scheint besonders für die Kondensation von Phenol mit den verschiedensten Körperklassen geeignet zu sein.

STEINER[2] empfiehlt seine Verdünnung mit Chloroform, falls die Einwirkung zu heftig ist.

FABINYI[3] fügte das Chlorid tropfenweise zu einer kalt gehaltenen Mischung von geschmolzenem Phenol und Paraldehyd, bis nach halbstündigem Stehen noch Dämpfe von Zinnchlorid am Produkt bemerkbar waren. Nachdem er es mit Wasser gut gewaschen, kam er durch Destillation im luftverdünnten Raum zum Diphenoläthan.

$$CH_3-C\left\langle\begin{array}{l}H\\O\end{array}\right. + 2\,C_6H_5.OH = CH_3-CH\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{array}\right. + H_2O.$$

v. BAEYER[4] fand schon für die Darstellung der Phtaleine das Zinntetrachlorid am geeignetsten. Erhitzt man Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Zinnchlorid während 5 Stunden auf 120°, so erhält man eine braunrote Schmelze. Diese wird mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und der Rückstand in kohlensaurem Natrium gelöst. Die vom Zinnniederschlag abfiltrierte Lösung wird durch Salzsäure gefällt.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\rangle O + 2\,C_6H_5.OH = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(C_6H_4.OH)_2\\CO\end{array}\right\rangle O + H_2O.$$

Man erhält so das Phenolphtalein in beinahe reinem Zustande.

MICHAEL[5] erhitzte mit 40 g Zinntetrachlorid je 50 g Phenol und Salicylsäure (Zinkchlorid giebt weniger gute Ausbeuten) 14 Stunden auf 115

[1] *B.* 17. 1911. — [2] *B.* 11. 286. — [3] *B.* 11. 283. — [4] *Ann.* 202. 68.
[5] *B.* 16. 2298.

bis 120° und dann noch einige Zeit auf 125°. Die Schmelze wurde durch Wasserdampf vom Phenol befreit und mit einem grofsen Überschufs von Natriumkarbonatlösung gekocht.

$$OH.C_6H_4{-}COOH + C_6H_5.OH = OH.C_6H_4{-}CO{-}C_6H_4.OH + H_2O.$$

Aus dem Filtrat fällt Kohlensäure Salicylphenol, also Dioxybenzophenon.

Gräbe und Aubin[1] erhitzten 5 g Diphenylenketon mit 7,5 g Phenol und 10 ccm Zinnchlorid während 6 Stunden auf 115—120°, zogen das erhaltene Produkt gut mit Wasser aus, und lösten den Rückstand in Natronlauge. Das Filtrat wurde angesäuert und ausgeäthert. Aus diesem liefs sich schliefslich durch Ligroin die Verbindung $C_{25}H_{18}O_2$ Diphenylendioxyphenylmethan

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO + 2\,C_6H_5.OH = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} C_6H_4.OH \\ \\ C_6H_4.OH \end{matrix} + H_2O$$

in analysenreiner Form ausfällen.

Wir finden im vorangehenden folgende Kondensationen. Der Übersicht halber sind die beiden Komponenten auch ihrerseits nach dem Alphabet geordnet.

[1] *Ann.* 247. 285.

Nitrieren.

Man nitriert mit:

Konzentrierter Salpetersäure.
Verdünnter Salpetersäure.
Roter rauchender Salpetersäure.
Salpetersäure und Eisessig.
Salpetersäure und Schwefelsäure.
Salpeter und Schwefelsäure.
Salpetriger Säure.
Dämpfen von Salpetersäureanhydrid (?).
Durch Oxydation von Nitrosokörpern.

Besondere Abschnitte sind gewidmet:

Der Nitrierung von Amidokörpern.
Der Verwendung der Nitrate von Amidokörpern.
Der Nitrierung acylierter, benzenylierter u. s. w. sowie alkylierter Amidokörper.
Dem Verhalten von Diazokörpern gegen Salpetersäure und salpetrige Säure.
Der Nitrierung aliphatischer Körper.

Die zusammenfassende Betrachtung dessen, was bisher hinsichtlich der Nitrierung geleistet worden ist, zeigt, dafs wir es wieder einmal mit einem Gebiet von Arbeitsmethoden zu thun haben, welches sich in sehr vielen Beziehungen noch in seinem Anfangsstadium befindet. Gewifs kann man Nitrogruppen namentlich in aromatische Verbindungen aller Art einführen, aber über dieses Faktum an sich ist man eigentlich noch nicht sehr weit hinausgekommen. Wenn man sieht, wie sehr der Eintritt der Gruppen namentlich hinsichtlich des Entstehens von Isomeren noch von uns unbekannten Faktoren abhängt, und wie sehr er von Nachbargruppen beeinflufst wird, überzeugt man sich leicht davon; denn mehr als dafs er durch Nachbargruppen beeinflufst wird, weifs man kaum. Was fast immer fehlt, ist die Möglichkeit, einen solchen Einflufs vorhersehen zu können, dazu ist bisher kaum ein Anfang gemacht, das mufs noch heute rein ausprobiert werden, wie z. B. die Darstellung des o-Nitroanilins zeigen wird. Arbeiten von einem theoretisch und praktisch so grofsen Werte wie die Bambergers über die Vorgänge, welche sich beim Nitrieren von Amiden abspielen, sind wohl als die ersten Marksteine auf diesem seiner Aufklärung harrenden und so bedürftigen Gebiete zu betrachten. Sie zeigen, dafs auch hier vieles hinsichtlich aller Zwischenreaktionen wird klargelegt werden können, von dem wir bisher nur das Endergebnis zu erreichen wissen, welche letztere uns, mangels der fehlenden Zwischenstufen, dann meist als ein glücklich erreichtes Zufallsergebnis erscheinen mufs.

Die neben der Nitrierung stets in Betracht kommende stark oxydierende Wirkung der Salpetersäure macht sich besonders darin geltend, dafs die leichter als die aromatischen angreifbaren aliphatischen Körper fast immer von ihr oxydiert statt nitriert werden, so dafs man die meisten von ihnen nur auf Umwegen darstellen kann.

Bei den aromatischen Körpern pflegt sich der Ring verhältnismäfsig leicht nitrieren zu lassen, während etwa vorhandene Seitenketten auch hier nicht direkt nitrierbar sind. Ja diese aliphatischen Reste werden auch am Ringe nicht gerade schwer durch Salpetersäure oxydiert, und zwar um so leichter, je länger ihre Kohlenstoffkette ist. So erhielt Fittica,[1] als er Cymol $C_6H_4<^{CH_3}_{CH<^{CH_3}_{CH_3}}\,^{(1)}_{(4)}$ in gelinde siedende rote Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 eintrug, p-Nitrotolylsäure $C_6H_3.NO_2<^{CH_3}_{COOH}\,^{(1)}_{(4)}$, die sich beim Eingiefsen des Gemisches in Wasser direkt ausscheidet. Die oxydierende Wirkung der Salpetersäure nimmt aber mit sinkender Temperatur aufserordentlich stark ab, während die niedrige Temperatur ihre nitrierende Kraft durchaus nicht in dem Mafse beeinflufst. So nitriert man denn jetzt Aldehyde ganz direkt mit ihr bei Temperaturen, die womöglich unter 0^0 liegen. Doch hat man dieses erst ziemlich spät erkannt, indem die Annahme näher lag, dafs Aldehyde beim Behandeln mit der Salpetersäure sogleich zur zugehörigen Nitrosäure würden oxydiert werden.

Seitenketten, und zwar solche aller Art, scheinen die Nitrierung ringförmiger Atomkomplexe, im Verhältnis zu dem von Seitenketten frei gedachten Ring, stets zu erleichtern. So ist Toluol leichter nitrierbar als Benzol, und ebenso steht es mit dem Phenol. So werden wir sehen, dafs während die Darstellung des Trinitrophenols aus Phenol direkt nicht ganz leicht und nicht glatt verläuft, die drei Nitrogruppen bequem ins Phenol einführbar sind, wenn man es vorher sulfiert, also statt von ihm von der Phenolsulfosäure ausgeht. Dabei scheint fast der Grundsatz zu gelten, je mehr Seitenketten desto besser.

Derartige Beeinflussungen müssen natürlich auf einer gewissen Gegenseitigkeit beruhen. So ist die Phenolsulfosäure an sich sehr beständig. Sind ihr aber erst Nitrogruppen einverleibt, so hat die Sulfogruppe eine solche Beweglichkeit erlangt, dafs sie hernach fast mühelos abspaltbar ist. Wäre das nicht der Fall, so könnte ja auch die Methode gar nicht z. B. als Darstellungsweise des Trinitrophenols, also der Pikrinsäure in Betracht kommen, es wäre ja sonst eine Methode zur Gewinnung von nitrierten Sulfosäuren.

Die Übertragung des Verfahrens auf das α-Naphtol, führte bei diesem schon im Jahre 1869 zur Gewinnung von Dinitronaphtol[2] aus Naphtolsulfosäure. Aber 10 Jahre später fand Caro,[3] dafs sich neben den beweglichen Sulfogruppen durch Steigerung der Sulfierungsenergie auch unbewegliche, nitrierungsbeständige Sulfogruppen in das α-Naphtol einfügen lassen, und gelangte so zur Dinitronaphtolsulfosäure, dem „Naphtolgelb S“ dem bewährtesten Nitrofarbstoff. Also auch hier beruht noch alles auf Erfahrung, nichts auf Theorie. Man kann etwa sagen, dafs im allgemeinen bei der Nitrierung von Sulfosäuren leicht Sulfogruppen abgespalten werden, und dafs das Vorhandensein schon einer Nitrogruppe den Eintritt einer zweiten zu erschweren pflegt, woraus sich die Abspaltung von Sulfogruppen bei energischerer Nitrierung, um zu höher nitrierten Produkten zu kommen, erklärt. Nach Nölting[4] scheint die Abspaltung der Sulfogruppen um so leichter stattzufinden, je mehr Seitenketten aromatische Kohlenwasserstoffe

---

[1] *Ann.* 172. 309. — [2] *B.* 2. 113. — [3] *D. R.-P.* 10785. — [4] *B.* 25. 786.

enthalten. So erfolgt denn z. B.[1] beim Nitrieren der Mesitylensulfosäure, der p-Kresolsulfosäure, der Benzolsulfosäure, der Dinitrobutyltoluolsulfosäure, der Dinitro-m-xylolsulfosäure, sowie der Phenolsulfosäure eine Abspaltung der Sulfogruppe. Doch lassen sich hieraus sichere Schlüsse auf das Verhalten in dieser Beziehung noch nicht untersuchter Säuren nicht ziehen. Sollte doch das Verhalten der Phenol-p-sulfosäure, in welcher bei weitergehender Nitrierung die Nitrogruppe, um an die von ihr stets bevorzugte Parastelle zu gelangen, die Sulfogruppe mit Leichtigkeit eliminiert, erwarten lassen, dafs z. B. auch bei energischer Nitrierung ein gleiches bei der Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure

Cl

NO_2

SO_3H

eintreten wird. Denn ebenso wie bei dem Phenol die Ortho- und Parastelle für den Eingriff der Nitrogruppe bevorzugt sind, ist dieses auch bei dem Chlorbenzol der Fall, wie die relativ leichte Bildung von Dinitrochlorbenzol beweist. Trotzdem entsteht aber aus der o-Nitrochlorbenzolsulfosäure bei energischer Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure (siehe dort) eine Dinitrochlorbenzolsulfosäure ohne Abspaltung der Sulfogruppe.

Noch günstiger als bei Anwesenheit der Sulfogruppe liegen die Verhältnisse für die Weiterverarbeitung nitrierter Körper, wenn neben Nitrogruppen Chlor am Ringe vorhanden ist. Dazu ist aber zu bemerken, dafs nitrierte Körper nur sehr ungern Chlor aufnehmen, so dafs seine Einführung ohne Chlorüberträger kaum zu erreichen ist; man wird deshalb, um Chlor am Ringe zu haben, erst chlorieren und dann nitrieren, denn die Gegenwart des Chlors stört die nachherige Nitrierungsmöglichkeit nicht. Während an Stelle der Sulfogruppe, wenn sie wieder abgespalten wird, Wasserstoff tritt, kann man nämlich solches Chloratom hernach gegen alle möglichen Reste, ganz wie in der alphatischen Reihe austauschen. Als Beispiel sei angeführt, dafs durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol[2] auf m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan

$$C_6H_3\begin{cases} Cl\ (1) \\ NO_2(2) \\ NO_2(4) \end{cases} + H{-}C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} = HCl.H{-}C\begin{cases} C_6H_4.N.(CH_3)_2 \\ C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_4.N.(CH_3)_2 \end{cases}$$

salzsaures Dinitrophenolmetaamidotetramethyldiamidotriphenylmethan entsteht. Hier erinnert die Beweglichkeit des Halogens also geradezu an das in Säurechloriden vorhandene Chloratom.

Weiter liefern z. B. o- und p-Chlornitrobenzol beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Nitranilin, während allerdings die m-Verbindung dieses Verhalten nicht zeigt. Also nicht nur die Nitrogruppen an sich, sondern auch ihre Stellung zum Chlor ist bestimmend für des letzteren erhöhte Be-

[1] *Ann.* 150. 521 und 186. 342. — [2] *D. R.-P.* 63026.

weglichkeit. Wir werden weiterhin im Kapitel Sulfieren sehen, dafs man diese Beweglichkeit des Chlors geradezu dazu benutzen kann, um auf diesem als dem besten Wege Dinitrochlorbenzol in Dinitrobenzolsulfosäure überzuführen. Kurzum das neben Nitrogruppen am Ringe vorhandene Chlor ist zu Umsetzungen aller Art befähigt.

Wie die Verhältnisse beim Nitrieren stickstoffhaltiger Ringe liegen, ist noch nicht viel bekannt. Die Grundzüge scheinen die gleichen wie bei stickstofffreien zu sein, d. h. Nebengruppen am Ringe erleichern den Eintritt der Nitrogruppe. So ist Nikotinsäure,

(Pyridinring mit COOH, N im Ring),

das ist also eine Pyridinmonokarbonsäure, überhaupt nicht nitrierbar, während α-Amidonikotinsäure[1] sich leicht in die Nitrosäure überführen läfst.

Enthält der zu nitrierende Körper Amidogruppen, so verlangen sie besondere Berücksichtigung. Die Amidogruppen sind zu leicht oxydierbar, als dafs sie ohne weiteres der Salpetersäure widerstehen. In manchen Fällen genügt es schon die Amide in viel Schwefelsäure zu lösen. Der Schutz, den ihnen ihr Übergang in schwefelsaure Salze in Gegenwart eines grofsen Überschusses der Säure gewährt, ist dann ausreichend. Aufserdem kann man in weiteren Fällen von den salpetersauren Salzen der Amide ausgehen. Allgemein brauchbar als Schutz ist aber nur der Ersatz eines oder beider Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Reste aller Art. Sowohl Acylreste wie Alkylreste bewähren sich, Benzylidenverbindungen sind sehr brauchbar, aber z. B. auch Verbindungen mit Purpurin kommen in Betracht, kurzum die Auswahl ist aufserordentlich grofs. Nun zeigt es sich, dafs die Art und Weise dieser Festlegung der Wasserstoffatome der Amidogruppe, obgleich sie sich nicht direkt am Ringe befinden, sondern von ihm durch das Stickstoffatom getrennt sind, dennoch von gröfstem Einflufs auf die Stelle ist, an welche die Nitrogruppe beim nachherigen Nitrieren eintritt, welche der möglichen isomeren Nitroverbindungen also hernach allein oder wenigstens im überwiegenden Mafse erhalten wird. Wenn sich Benzylidenanilin $C_6H_5.N{=}CH{-}C_6H_5$ verschieden verhält vom Acetanilid $C_6H_5.N\!<\!{}^{H}_{C_2H_3O}$, so mag das darauf beruhen, dafs im ersteren beide Wasserstoffatome des Amidorestes fehlen, im letzteren eines von ihnen noch vorhanden ist. Theoretisch nicht ohne weiteres verständlich ist aber der sich zeigende Unterschied zwischen Acetanilid und Benzanilid $C_6H_5.N\!<\!{}^{H}_{C_7H_5O}$ hinsichtlich der sich bildenden isomeren Nitraniline während das abweichende Verhalten des Oxanilids

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N\!<\!{}^{H}_{OC} \\ \qquad\qquad\;\; | \\ C_6H_5.N\!<\!{}^{OC}_{H} \end{array},$$

[1] *B.* 26. 2189.

das hauptsächlich Orthonitranilin liefert, vielleicht im Doppelmolekül begründet sein mag. Nachdem es jetzt leicht möglich ist, die Amide auch zu diacylieren (siehe Seite 242), also die beiden Wasserstoffatome durch je einen Säurerest zu ersetzen, scheint es wohl der Mühe wert, zu untersuchen, zu welchen Isomeren das Nitrieren z. B. von Diacetylanilin Dibenzoylanilin $C_6H_5.N\begin{matrix}<C_7H_5O \\ <C_7H_5O\end{matrix}$ u. s. w. führen wird.

Arbeiten, welche sich ernstlich damit beschäftigen, genau festzustellen, wieviel von jedem der Isomeren sich bei Nitrierungen bilden, liegen bis jetzt eigentlich nur von HOLLEMANN[1] vor. In ihnen bestimmt er z. B. die Mengen an den isomeren Dinitrobenzolen,[1] die man bei der Weiternitrierung von Nitrobenzol erhält, aus dem spezifischen Gewicht der alkoholischen Lösung der Isomeren, und bei der Nitrierung der Benzoesäure[2] ergiebt sich die Menge der entstandenen isomeren Mononitrobenzoesäuren aus der Titration dieser Gemische unter bestimmt eingehaltenen Bedingungen. Da solche Methoden wohl für jeden einzelnen Fall besonders ausgebildet werden müssen, sei hier nur auf sie verwiesen. Sie können, abgesehen von ihrem grofsen wissenschaftlichen Werte, wenn es sich darum handelt speziell ein Isomeres für technische Zwecke darstellen zu wollen, gewifs von besonderem Interesse sein. Andererseits kann man aber vielleicht zu einer noch höheren Ausbeute an dem besonders gesuchten Isomeren kommen, wenn man statt die Arbeitsbedingungen für das Ausgangsmaterial abzuändern, lieber so verfährt, dafs man dieses selbst in ein nahestehendes Derivat überführt, und von diesem ausgeht.

Wie verschieden sich z. B. eine Säure und ihr Ester beim Nitrieren hinsichtlich der Ausbeute an Isomeren verhalten können, dafür seien BRUNCKS[3] Mitteilungen angeführt, die sich auf Versuche zur Gewinnung des Indigos auf synthetischem Wege beziehen. Bei der Nitrierung der Zimtsäure nach den üblichen Methoden, sagt er, wird nur der kleinere Teil der Zimtsäure in die Orthonitroverbindung verwandelt, während der gröfsere Teil in das Paranitroderivat übergeht, einen Körper, der für die seinerzeit auf diesem Wege versuchte Indigodarstellung nicht verwendbar war. Dieses ungünstige Resultat mufste geändert werden, und es gelang durch Anwendung von Zimtsäureester statt der freien Säure die Nitrierung so zu leiten, dafs 70 % der Säure in die Orthonitroverbindung übergeführt werden konnten.

Zunächst lassen wir jetzt folgen:

Die abgekürzte Tabelle des spezifischen Gewichtes der Salpetersäure bei 16,5° nach URE.[4]

Spez. Gew.	Säurehydrat	Spez. Gew.	Säurehydrat	Spez. Gew.	Säurehydrat
1,500	93,0	1,482	86,4	1,453	78,0
1,498	92,0	1,476	84,6	1,446	76,2
1,494	90,2	1,470	82,7	1,439	74,4
1,488	88,3	1,464	80,9	1,431	72,6

[1] *Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas* 19. 79 und 20. 352. — [2] *Z. P.* 31. 79.
[3] *B.* 33. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses S. LXXIV.
[4] Die Verdünnung einer konzentrierten Säure mit Hilfe einer solchen Tabelle bewirkt man, da die Mengen der konzentrierten und verdünnten Säure umgekehrt

Spez. Gew.	Säurehydrat	Spez. Gew.	Säurehydrat	Spez. Gew.	Säurehydrat
1,423	70,7	1,300	47,1	1,146	24,1
1,415	68,8	1,289	45,5	1,134	22,3
1,406	66,9	1,276	43,7	1,123	20,4
1,394	64,1	1,258	40,9	1,111	18,5
1,383	62,3	1,246	39,1	1,099	16,7
1,368	59,6	1,234	37,2	1,088	14,8
1,358	57,6	1,221	35,3	1,076	13,1
1,348	55,9	1,208	33,5	1,059	10,2
1,338	53,9	1.196	31,6	1,048	8,4
1,322	51,1	1,183	29,7	1,037	6,5
1,311	49,2	1,171	27,9	1,027	4,7
		1,159	26,0		

Manche Nitrierungen lassen sich nur durch ganz reines Salpetersäurehydrat erzielen. Das Hydrat erhält man wohl am leichtesten bei langsamer Destillation rauchender Salpetersäure mit der doppelten Schwefelsäuremenge. Sein spezifisches Gewicht wird dann zu 1,533 bei 15^0 gefunden.

Zur Darstellung gröfserer Mengen sehr konzentrierter Salpetersäure verfährt man wohl selbst im Laboratorium jetzt am besten so, dafs man im Anschlufs an das Patent von Valentiner[1] getrockneten Salpeter mit Schwefelsäure von 66^0 B. im Vakuum destilliert. Zur Erwärmung genügt ein Wasserbad. Die übergehende Salpetersäure hat das spez. Gew. 1,53 bei 15^0, ist frei von Untersalpetersäure, salpetriger Säure, Chlor und Wasser. Sie stöfst an der Luft weifse Dämpfe aus.

Glock[2] will das Entstehen von Bisulfat bei der Salpetersäuregewinnung ganz vermeiden. Er erreicht dieses dadurch, dafs er Schwefelsäure allmählich zu auf wenigstens 120^0 erhitzten Salpeter fliefsen läfst, wobei sich Salpetersäure und neutrales Sulfat bilden.

Später[3] hat Valentiner gefunden, dafs auch Salpetersäuren beliebiger Konzentration, welche man ja in den Laboratorien vorrätig hat, durch nochmalige Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume in recht hochgradige Säuren übergehen.

Wird z. B. ein Gemisch von 800 kg Schwefelsäure mit 1200 kg unreiner Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 der Destillation unterworfen, so wird, da

---

proportional ihrem Gehalte sind, folgender Art: Man dividiert den Prozentgehalt der konzentrierten Säure durch den Prozentgehalt der verlangten verdünnten Säure und erhält so einen Quotienten, der die Menge der verdünnten Säure anzeigt, die aus einem Teil konzentrierter entstehen wird. Man habe eine Säure von 1,476 spez. Gew., also von 84,6 % an NO_3H auf ein spez. Gew. 1,208 oder 33,5 % zu bringen; alsdann findet man $\frac{84.6}{33,5} = 2,52$. Folglich hat man zu 100 Teilen der konzentrierten Säure 152 Wasser zuzusetzen.

Soll dagegen ein bestimmtes Gewicht verdünnter Säure aus konzentrierter bereitet werden, sind z. B. 500 g Säure vom spez. Gew. 1,208 aus einer Säure von 1,476 spez. Gew. darzustellen, so gilt das Verhältnis $\frac{500.33,5}{84,6} = 198$, und man hat 198 g der konzentrierten Säure mit 302 ccm Wasser zu mischen.

[1] *D. R-P.* 63207. — [2] *D. R.-P.* 110254. — [3] *D. R.-P.* 88321.

die Temperatur 100° nicht zu übersteigen braucht, fast alles Wasser nebst den übrigen Verunreinigungen von der Schwefelsäure zurückgehalten, während reine Salpetersäure von 94—96% Monohydrat übergeht.

Ein anderes Verfahren[1] zur Darstellung hochprozentiger Salpetersäure will sie mit wässeriger Schwefelsäure von nur 60° B. herstellen. Dazu soll so verfahren werden, daſs, nachdem einmal Salpetersäure abdestilliert ist, zum rückständigen Natriumbisulfat die verdünnte Schwefelsäure gesetzt wird, worauf man, unter Ausschaltung der Kondensationsvorrichtung, deren Wasser verdampft, und nun zum heiſsen Polysulfat wieder Salpeter giebt, so daſs neuerdings Bisulfat entsteht u. s. f.

Eine wirklich völlig wasserfreie, nach der Formel HNO_3 zusammengesetzte Salpetersäure kann aber nach L. Meyer[2] nur so gewonnen werden, daſs die stärkste durch Destillation mit Schwefelsäure darstellbare Säure mit Salpetersäureanhydrid versetzt und der Überschuſs an diesem titrimetrisch bestimmt wird, worauf noch so viel einer etwas wasserhaltigen Säure zugegeben wird, als zufolge der Analyse notwendig ist.

Das Anhydrid wird nach Meyer durch Destillation einer nahezu wasserfreien Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid, die sich ohne merkliche Erwärmung miteinander mischen, gewonnen.[3] Es dient seinerseits jetzt zum Nitrieren aliphatischer Amide, wie wir sehen werden.

Will man Salpetersäure von salpetriger Säure befreien, welche oft die Ausbeuten verschlechtert, und ganz besonders schädlich ist, wenn es sich um Nitrierung von Amiden in Gegenwart von viel Schwefelsäure handelt, weil sie hier zur Bildung von Diazokörpern Veranlassung giebt, so erhitzt man sie (etwa vom spez. Gew. 1,40) mit ca. 6 g Harnstoff auf jeden Liter bis zum Aufkochen und treibt einige Sekunden einen starken Luftstrom oder Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit,

$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

Dieses Verhalten des Harnstoffes gegenüber der salpetrigen Säure hat Millon[4] aufgeklärt. Man kann auch so verfahren, daſs man ein wenig Harnstoff von vornherein zum Nitrierungsgemisch setzt. Dadurch wird dann ebenfalls die Wirkung der salpetrigen Säure eliminirt.

Es ist schwer in die zahlreichen Methoden, welche zum Nitrieren dienen, eine Übersicht zu bringen. Nach reiflicher Überlegung erwies es sich als für den Zweck des Buches am geeignetsten so zu verfahren, daſs zuerst die Nitrierung aller ringförmigen Körper, abgesehen von den Amidokörpern, besprochen wird, daſs dann die Amidokörper als Klasse für sich folgen, woran sich die aliphatischen Körper schlieſsen, auf die noch einige allgemeine Mitteilungen folgen sollen. Es ist aber nicht zu vermeiden auch in den so geschaffenen Unterabteilungen manchmal kurz auf Amidokörper auſserhalb des ihnen gewidmeten Abschnitts zu rekurrieren.

---

[1] *D. R.-P.* 106962. — [2] *B.* 22. 23.
[3] *J. pr. Ch.* 2. 6. 342.
[4] *Ann. Ch. Ph.* 3. 6. 37.

Nitrieren aromatischer Körper aufser Amidokörpern.

a) mit Salpetersäure.

Die Salpetersäure kommt zumeist im konzentrierten, selten im verdünnten Zustande oder als reines Salpetersäurehydrat, sowie als Anhydrid zur Verwendung. Diese beiden letzteren Arten dienen bisher nur zum Nitrieren von acylierten Verbindungen. Wir finden sie deshalb in der diesen gewidmeten Unterabteilung.

Man nitriert mit der konzentrierten Säure in grofsen Zügen so, dafs man den zu nitrierenden Körper, falls er flüssig ist, als solchen, falls er fest ist, in Pulverform oder in wenig Wasser oder Alkohol bezw. Äther oder Eisessig gelöst, mit der starken oder rauchenden Salpetersäure übergiefst. Erweist er sich der Einwirkung schwer zugänglich, trägt man ihn auch seinerseits in die Salpetersäure ein, die, wenn nötig, erwärmt wird.

In dieser Art können fast alle aromatischen Körper mit der bereits erwähnten Ausnahme der Amine und sonstiger leichter oxydierbarer als nitrierbarer Verbindungen behandelt werden.

Um auch gleich im Zusammenhange die Abscheidung der Nitroverbindungen aus den stark sauren Lösungen, in denen sie erhalten werden, zu geben, sei folgendes mitgeteilt.

Manche Nitrokörper scheiden sich direkt aus der Mischung krystallisiert aus. Die meisten müssen aber durch Eingiefsen der sauren Lösung in Wasser gewonnen werden, in welchem sie unlöslich zu sein pflegen. Treten diese beiden Fälle nicht ein, so werden sich die Nitroverbindungen aus ihrer wässerigen Lösung mit Äther ausschütteln lassen. Zur Vermeidung dieser Arbeit, oder falls das Ausschütteln nicht angänglich ist, kann man die Salpetersäure vorsichtig auf dem Wasserbade abdampfen, indem man von Zeit zu Zeit Alkohol zusetzt, um Konzentrierung der Säure zu vermeiden. Auch kann man die Säure mit Natriumkarbonat neutralisieren, bevor man zum Abdampfen schreitet, und den getrockneten Rückstand mit Alkohol, Äther u. s. w. extrahieren.

Suida und Plohn[1] hatten Äthylphenol durch Einfliefsenlassen in rauchende Salpetersäure nitriert und verdünnten darauf mit Wasser. Der gröfste Teil des Nitroäthylphenols fiel aus; den im Wasser gelösten Rest gewannen sie so, dafs sie die Lösung nach Neutralisation mit Ammoniak mit Bleizuckerlösung fällten. Der erhaltene Niederschlag von Nitroäthylphenolblei war sehr explosiv und wurde deshalb in feuchtem Zustande durch Säurezusatz wieder zerlegt.

Wenn man auch die Nitrokörper durch das Verhalten aromatischer Verbindungen gegenüber der Salpetersäure kennen gelernt hat, so haben sich doch inzwischen die Verhältnisse völlig geändert. Die Salpetersäure ohne Zusatz wird zum Nitrieren heute fast nur noch im Laboratorium benutzt, aber die grofse Erfahrung der Techniker hat dahin geführt, dafs im Grofs-

---

[1] *M. Ch.* 1. 18.

betriebe die Verwendung von Salpetersäure allein für diesen Zweck eigentlich ganz aufgehört hat.

Die Gründe dieses Wandels sind wohl sicher hauptsächlich folgende:

Mit jeder Nitrierung ist doch Wasserbildung verbunden.

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

Die Nitrierung verlangt somit, dafs sich aus dem Molekül Salpetersäure das Hydroxyl ablöst. Nun ist aber das ganze Salpetersäuremolekül NO_2—OH, das schon dem Sonnenlicht nicht widersteht, ein sehr wenig gefestigtes im Vergleich z. B. mit dem der für die Sulfierung gebrauchten Schwefelsäure $SO_2<^{OH}_{OH}$. Der hier nach dem Verlust des Hydroxyls übrig bleibende Rest NO_2 seinerseits zerfällt mit Leichtigkeit weiter, da die Trägheit des Stickstoffatoms es den Sauerstoffatomen leicht macht, sich von ihm zu trennen, und übt so schädliche oxydierende Nebenwirkungen neben der eigentlichen Nitrierung aus.

Die Anregung einer glatteren Wasserbildung bei dem Prozefs mufs deshalb sehr erwünscht sein. Sie wird zumeist durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erreicht, die das entstehende Wasser sofort an sich reifst, und wir werden noch sehr ausführliches über das Arbeiten mit dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure hören.

Doch will es mir scheinen, dafs für Laboratoriumszwecke, wo Preisrücksichten fortfallen, die Schwefelsäure gewifs oft durch andere weniger heroische Mittel ersetzbar sein wird. Eine Bestätigung meiner Ansicht scheint mir darin zu liegen, dafs oft statt der konzentrierten Schwefelsäure, wenn auch nicht rauchende Schwefelsäure, so doch ein Zusatz von dieser zur konzentrierten Säure empfohlen wird. Damit ist dann, die sozusagen mehr mechanische Anziehungskraft der konzentrierten Schwefelsäure für das Wasser durch die chemische Reaktion der Verbindung dieses Wassers mit dem Schwefelsäureanhydrid ersetzt. In den vielen Fällen im Laboratorium, die für die Nitrierung durch ein Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäure oder gar rauchender Schwefelsäure nicht geeignet sind, wird man deshalb statt der Schwefelsäure zu anderen chemisch das Wasser bindenden Mitteln mit Erfolg greifen. Ich denke dabei z. B. an den Zusatz von Essigsäureanhydrid zur Salpetersäure, aber es sind ja noch viele viele ähnlich wirkende Agentien gerade für diesen Zweck denkbar.

Dafs zu Nitrierungen nur konzentrierte Salpetersäure Verwendung finden kann, wenn wir von einzelnen Ausnahmen absehen, zeigt schon eine der ältesten bekannt gewordenen Nitrierungen, in welchen sogleich die Stärke der anzuwendenden Salpetersäure festgestellt wird. Sie ist von Cahours[1] beschrieben, und er sagt über die Einwirkung der Salpetersäure auf Anethol $CH_3—CH=CH—C_6H_4.O.CH_3$ folgendes. Wendet man eine Säure von mehr als 36^0 an, so tritt eine sehr lebhafte Zersetzung ein. Erwärmt man das Gemenge etwas, so entwickeln sich reichlich rote Dämpfe, und man erhält eine gelbe harzartige Materie. Nimmt man eine Säure von 34

---

[1] *Ann.* 41. 72. (1842).

bis 36°, so ist die Einwirkung ebenfalls noch lebhaft. Das Anethol verwandelt sich bald in eine ölartige rötliche Materie, die viel schwerer als Wasser ist. Wendet man endlich eine Säure von 23—24° an, so ist die Einwirkung viel weniger lebhaft als in den vorangegangenen Fällen, es entstehen alsdann die gelbe harzartige Materie, die schon erwähnt wurde, und eine stickstofffreie Säure. Diese letztere ist also die Anissäure $C_6H_4<^{OCH_3}_{COOH}$, die durch Oxydation infolge der verdünnten Salpetersäure entstanden ist, während ihm die starke Salpetersäure Nitroanissäure $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OCH_3\\COOH\end{cases}$ geliefert hatte.

Somit fand er bereits, dafs konzentrierte Salpetersäure hauptsächlich nitriert, verdünnte zugleich oxydiert.

Mitscherlich, der Entdecker des Nitrobenzols, war zu ihm durch Behandeln von Benzol mit konzentrierter Salpetersäure gekommen. Aber selbst in diesem einfachsten Falle bewährt sich diese Methode nicht, sondern heute stellt man Nitrobenzol durch Einlaufenlassen von Benzol in ein Gemisch aus 100 Teilen Salpetersäure und 115 Teilen Schwefelsäure dar.

Verfolgen wir nun die Art und Weise, wie man mit konzentrierter Salpetersäure allmählich zu arbeiten gelernt hat. Am meisten Interesse bietet wohl die in neuerer Zeit angegebene Methode, um mit ihr aus Aldehyden Nitroaldehyde zu erhalten. Diese Reaktion ist aber durchaus nicht allein auf diesem Wege ausführbar. Wir werden sie auch in Gegenwart von Schwefelsäure ausgeführt sehen, und uns überzeugen, dafs auch diese scheinbar etwas heikle Nitrierung, da doch eine Oxydation durch die Salpetersäure so nahe liegt, leicht durchführbar wird, wenn man das zu Hilfe nimmt, worauf wir schon vielfach im Buche hingewiesen haben, und auch hier vor der Nitrierung die störend bewegliche Gruppe also die Aldehydgruppe festlegt in dem Sinne, dafs man z. B. statt Benzaldehyd $C_6H_5—C\leqslant^{H}_{O}$ Benzylidenanilin $C_6H_5—C\leqslant^{H}_{N.C_6H_5}$ nitriert und aus dem Nitroprodukt hernach den Nitroaldehyd durch Spaltung regeneriert.

Nach Jacobsen[1] erhält man durch einfaches Auflösen von 1 Teil o-Xylol in 8—10 Teilen kalter rauchender Salpetersäure, Eingiefsen in Wasser und Umkrystallisieren des Niederschlags aus Alkohol ein Nitroxylol vom Schmelzpunkt 29°. Man sieht, wie leicht man zu Nitrokörpern kommen kann, namentlich wenn die Ausbeute nicht berücksichtigt wird.

Taege[2] nitrierte noch den Salicylaldehyd, also Orthooxybenzaldehyd entweder durch vorsichtiges Eintragen in rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung, kühlte also noch nicht unter 0° ab, oder durch Kochen mit verdünnter Säure. In beiden Fällen entstand nebenbei auch Nitrosalicylsäure; durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasserdämpfen oder mit Natriumbisulfit konnte dieselbe entfernt werden. Es lagen zwei Nitrosalicylaldehyde vor, welche durch die verschiedene Krystallisationsfähigkeit ihrer Bariumsalze oder ihr eigenartiges Verhalten gegen Natriumbisulfit getrennt wurden. Der höher schmelzende (125°) Aldehyd bildete mit Bariumchlorid 6 oder 3 Mole-

[1] *B.* 17. 160. — [2] *B.* 20. 2109.

küle Wasser enthaltende gelbe Flitter, welche sich aus der zweiten Krystallisation ergaben, während zuerst orangefarbige Krystalle mit 2 Molekülen Wasser als Bariumsalz eines bei 107° schmelzenden Aldehyds ausgeschieden wurden. Die Natriumsulfitverbindung des Aldehyds vom Schmelzpunkt 125° war fest; diejenige mit dem vom Schmelzpunkt 107° krystallisierte nicht. Wenn wir hier diese Trennungsmethode anführen, so geschieht es, weil wir hernach im Abschnitt „Trennung isomerer Verbindungen“ sehen werden, wie die ganz entsprechende Methode später technische Verwertung zur Trennung von Aldehyden gefunden hat. Sie ist vielleicht einer ziemlich allgemeinen Anwendung fähig. Zur Feststellung ihrer Konstitution wurden die beiden Aldehyde, der höher schmelzende in neutraler, der andere in alkalischer wässeriger Lösung, wit Kaliumpermanganat oxydiert. Der erstere ergab eine Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 227—228° ($COOH:OH:NO_2 = 1:2:5$), der letztere eine solche vom Schmelzpunkt 126° ($COOH:OH:NO_2 = 1:2:3$).

Auch Rieche[1] hat noch angegeben, daſs das Nitrieren des m-Methoxybenzaldehyds $C_6H_4<^{CHO\ (1)}_{O.CH_3\ (3)}$ eine heikle Operation sei. Friedländer und Schreiber[2] kamen aber leicht zum Nitroaldehyd, als sie 25 g des Aldehyds auf einmal in stark unter 0° abgekühlte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,46 eintrugen und dann die Lösung bei + 10° eine Stunde sich selbst überlieſsen. Die entstehenden isomeren Nitroaldehyde lassen sich durch Benzol trennen.

Wie Erdmann[3] fand, macht die Überfühung des α-Naphtalinsulfosäurechlorids in einen Nitrokörper, im Gegensatz zum β-Körper, Schwierigkeiten. Das Nitroprodukt fällt leicht schmierig aus, aber in folgender Art erzielt man einen glatten Verlauf der Reaktion. In einen 2 Liter fassenden Steintopf, der von einer Kältemischung umgeben ist, und in den ein Rührer taucht, werden 600 ccm rote rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,475 gegeben und bis auf — 5° abgekühlt. Unter fortwährendem Rühren werden dann 200 g fein zerriebenes α-Naphtalinsulfochlorid in kleinen Portionen im Zeitraume von 30—40 Minuten eingetragen. Dabei darf die Temperatur bis auf + 3° steigen. Man rührt weiter, bis nach ungefähr einer Stunde sich das Nitrierungsprodukt krystallinisch abzuscheiden beginnt. Dann gieſst man in dünnem Strahle auf Eis, wodurch sich der Nitrokörper flockig abscheidet. Nach dem Auswaschen verreibt man ihn in einer Schale mit Sodalösung, und trocknet das wieder ausgewaschene Produkt im Vakuum. Das Gewicht des trockenen Produkts ist etwas höher, als es sich für das Mononitroprodukt berechnet, es scheint immer etwas Dinitroprodukt zu enthalten. Da es beim Stehen etwas salpetrige Säure abgiebt, bewahrt man es zweckmäſsig über Natronkalk auf.

Martius[4] hatte angegeben, daſs Binitronaphtol von kalter Salpetersäure ohne Zersetzung gelöst werde, beim fortgesetzten Kochen mit Salpetersäure aber unter Bildung von Phtalsäure und Oxalsäure zerfalle, und es gelang ihm jener Zeit nicht, den Körper in eine Trinitroverbindung in die Naphtopikrinsäure überzuführen. Eckstrand[5] kam aber zu dieser Verbindung, als er Dinitronaphtol in einem Kolben mit dem vierfachen Gewicht einer Mischung aus

[1] *B.* 22. 2348. — [2] *B.* 28. 1385. — [3] *Ann.* 275. 235. — [4] *Z. Ch.* 1868. 82.
[5] *B.* 11. 162.

gleichen Teilen rauchender und gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure übergoſs und das Gefäſs im Wasserbade unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang auf 40—50°, doch nicht höher erwärmte. Ohne daſs klare Lösung eingetreten wäre, wurde schlieſslich in viel Wasser gegossen. Der entstehende Niederschlag bestand aus Trinitronaphtol nebst noch unverändertem Ausgangsmaterial, die durch Krystallisation getrennt wurden. Ausbeute etwa 20 % der theoretischen.

Wie manchmal ganz besondere Kunstgriffe für Nitrierungszwecke nötig sind, ersehen wir aus dem Verfahren von SCHMIDT[1] zur Nitrierung von Phenanthren. Nachdem er selbst bei einer Abkühlung auf — 10° beim Arbeiten mit Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. fast nur nichtkrystallisierende Harze erhalten hatte, und die Anwendung von Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls sehr schlechte Ausbeuten ergab, mischte er 1 Teil Phenanthren mit $3^1/_2$ Teilen groben, vorher mit Salpetersäure gewaschenen Sandes, und übergoſs das Gemisch darauf mit 8 Teilen Salpetersäure von 1,35 spez. Gew., worauf es gut verrieben wurde. Der Zusatz von Sand ist erforderlich, um eine innigere Berührung des Phenanthrens mit der Säure zu ermöglichen, da bald nach beginnender Einwirkung der Kohlenwasserstoff zu einer zähen klebrigen Masse zerflieſst, die von ihr nur schwer durchdrungen wird. Die Mischung wurde bei einer Temperatur von etwa + 10° 3—4 Tage sich selbst überlassen, dann ausgewaschen und der Rückstand aus 90 prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Etwa 49 % des angewandten Phenanthrens waren auf diesem Wege in einen Mononitrokörper übergeführt.

Auch abgesehen von den Amidokörpern, denen wir ja einen besonderen Abschnitt widmen wollen, lassen sich manche Körperklassen bezw. Körper mit sehr empfindlichen Gruppen trotz aller Vorsicht nicht direkt nitrieren. Zu ihnen gehören z. B. das p-Bioxybenzol (Hydrochinon) und die Trioxybenzoesäure $C_6H_2(OH)_3COOH$ (3. 4. 5. 1.) (Gallussäure).

NIETZKI[2] führte das Hydrochinon deshalb vorher ins Diacetylhydrochinon über, das in die 5—6 fache Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 eingetragen wurde. Dabei ward derart gekühlt, daſs die Temperatur + 10° nicht überstieg. Nachdem das Ganze dann noch einige Stunden in einer Kältemischung gestanden hatte, wurde mit Eiswasser das Dinitrodiacetylhydrochinon ausgefällt. Die Acetylgruppen werden schon durch kalte Kalilauge wieder abgespalten. Während Gallussäure an sich durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert wird, wird ihr Triäthyläther ziemlich glatt nitriert und liefert dabei nach SCHIFFER[3] — allerdings unter Abspaltung von CO_2 — den Mononitropyrogalloltriäthyläther $C_6H_2{<}^{NO_2}_{(O.C_2H_5)_3}$.

Bei empfindlichen Körpern wird man natürlich immer gut thun, die Temperatur möglichst niedrig zu halten. Dieses Schutzmittel gegen Nebenreaktionen ist für Körper mit stickstoffhaltigen Ringen ganz besonders in Betracht zu ziehen.

CIAMICIAN und SILBER[4] verfuhren deshalb so, daſs sie ein kleines Quantum von ps-Acetylpyrrol, welches bei gewöhnlicher Temperatur von

[1] *B.* 12. 1154. — [2] *Ann.* 215. 142. — [3] *B.* 25. 722. — [4] *B.* 18. 413.

Salpetersäure völlig zerstört wird, in Mengen von 4—5 g in Kölbchen, die rauchende Salpetersäure enthielten, welche durch eine Kältemischung auf -18^0 abgekühlt waren, eintrugen und die erhaltene Lösung alsdann in Eiswasser gossen. Allerdings bilden sich trotz dieser Vorsichtsmafsregeln gleich vier verschiedene Nitroverbindungen, wie sie später gefunden haben.

In ganz anderer Art milderten Meyer und Stadler[1] die Einwirkung der Salpetersäure, indem sie ihr immer nur Spuren des Objekts zum Angriff boten. Sie kamen nämlich so zum Mono- und Dinitrothiophen, dafs sie das zu nitrierende Thiophen mittels eines Luftstromes durch rote rauchende Salpetersäure leiteten.

Sehr selten ist die Addition von Salpetersäure an ungesättigte Verbindungen beobachtet. Als Gräbe und Stindt[2] Dibiphenylaethen

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C = C \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

mit konzentrierter Salpetersäure behandelten, wirkte sie in der Kälte nicht ein. Kocht man den Kohlenwasserstoff $^1/_4$ Stunde mit Eisessig und etwas über 2 Mol. Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten lange Nadeln aus. Kocht man diese Krystalle mit alkoholischer Kalilauge, so wird der Kohlenwasserstoff regeneriert, der dann wieder vollkommen stickstofffrei ist. Auch die Analysen stimmen mit der Bildung des Additionsprodukts

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C.NO_2 - C.NO_2 \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

überein.

Wir gehen nun zu Nitrierungen durch mit Wasser verdünnte Salpetersäure über. An diese soll sich die Verdünnung durch Eisessig und ähnliches schliefsen.

Die Fälle, in denen mit Wasser verdünnte Salpetersäure bereits nitrierend wirkt, werden wir im grofsen ganzen als Ausnahmen betrachten müssen.

Fritzsche[3] hatte schon im Jahre 1859 gefunden, dafs man reichlich Nitrophenol erhält, wenn man 2 Teile Phenol in 100 Teilen heifsen Wassers löst und der Auflösung 3 Teile rauchende Salpetersäure zusetzt.

Nach Schulze[4] gehört auch das β-Methylnaphtalin zu den Körpern, welche schon durch schwächere Salpetersäure leicht nitriert werden. Das reinste Produkt erhielt er, als er β-Methylnaphtalin mit der berechneten Menge 60 prozentiger Salpetersäure übergofs und durchschüttelte. Das Gemisch erhitzt sich von selbst. Nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, fügt man langsam ein der angewandten Salpetersäuremenge gleiches Quantum konzentrierter Schwefelsäure zu, und erhitzt bis fast zum Sieden. Beim Abkühlen scheiden sich Krystalle von α-Nitro-β-Methylnaphtalin aus, die beim Lösen in Alkohol etwas Dinitroprodukt zurücklassen.

---

[1] *B.* 17. 2648. — [2] *Ann.* 291. 4. — [3] *Ann.* 110. 151. — [4] *B.* 17. 844.

Diese Beobachtungen waren aber vereinzelt geblieben. Genauere Untersuchungen in der Hinsicht haben dann NORTON und ALLEN[1] angestellt. Sie haben die Einwirkung einer Salpetersäure von 1,029 spez. Gew. (etwa 4 %) in dieser Hinsicht geprüft und 1 g Methylacetanilid in 100 ccm von ihr aufgelöst und unter Rückflufs zum Sieden erhitzt. Nach zweistündigem Kochen schied sich beim Erkalten Dinitromethylanilin aus; selbst mit einer halb so starken Salpetersäure erhielten sie noch diese Verbindung, aber weniger leicht. Äthylacetanilid verhielt sich ebenso. Phenylacetanilid (Acetdiphenylamin) ging in Trinitrodiphenylamin über. Das Kochen von Phenylbenzanilid mufste tagelang fortgesetzt werden; neben dem erhaltenen Trinitrodiphenylamin blieb aber viel Ausgangsmaterial unverändert. Es ist nach ihnen wahrscheinlich, dafs die Einführung der Nitrogruppen um so leichter von statten geht, je leichter sich der Säurerest aus den Aniliden entfernen läfst.

LELLMANN und DONNER[2] fanden bei der Prüfung des Verhaltens des Phenacyltoluidins gegen Salpetersäure, dafs die 22 prozentige wässerige Säure bereits im stande ist, die Base in eine Mononitroverbindung $\overset{1}{CH_3}.C_6H_4.\overset{3}{NO_2}.\overset{4}{NH}.CH_2.CO.C_6H_5$ umzuwandeln, während eine 65 prozentige Säure zu einer Dinitroverbindung führt.

Bietet die Nitrierung durch mit Wasser verdünnte Salpetersäure im ganzen nur geringes Interesse, so liegen die Verhältnisse bei der Verdünnung mit Eisessig ganz anders. Sie erinnern schon an die Nitrierungen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, und Eisessig mag ja auch schwach wasserbindend wirken, während dem Verfasser also Essigsäureanhydrid und ähnliche Körper manchesmal noch angebrachter erscheinen wollen. Die lösende Kraft des Eisessigs ermöglicht dabei die Salpetersäure auf gelöstes Material, also sehr gleichartig einwirken zu lassen. Man kann bei ihr öfters mit berechneten Mengen Salpetersäure auskommen, während alle im vorangehenden mitgeteilten Verfahren einen sehr grofsen Überschufs an Salpetersäure erfordern. COSAK[3] z. B. löste 10 g Paraacettoluid in 45 g Eisessig und versetzte die Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure (37 g von 1,47 spez. Gew.). Hierbei schien ihm die Bildung von Dinitroprodukten an und für sich fast ausgeschlossen, da nie Salpetersäure im Überschufs vorhanden, und andererseits ihre Einwirkung durch die Gegenwart des Eisessigs gemindert ist.

Der m-Nitro-p-oxybenzaldehyd $C_6H_3.CHO.NO_2.OH$ (1. 3. 4.) wurde von MAZZARA[4] durch Erwärmen von p-Oxybenzaldehyd mit verdünnter Salpetersäure, von HERZFELD[5] durch Nitrierung einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Sehr glatt und einfach gestaltet sich die Darstellung dieses Körpers, wenn man nach BRÜHL[6] 1 Teil p-Oxybenzaldehyd in 4 Teilen Eisessig löst, dazu etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) giebt und schwach erwärmt. Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem aus gelben Nadeln bestehenden Krystallbrei. Den in der Mutterlauge gelösten Nitroaldehyd gewinnt man durch Fällung mit Wasser.

Das Dinitrokarbazol hat lange für schwer darstellbar gegolten. Schliefs-

---

[1] *B.* 18. 1995. — [2] *B.* 23. 169. — [3] *B.* 13. 1088. — [4] *J. B.* 1877. 617.
[5] *B.* 10. 1269. — [6] *B.* 28. 2413.

lich[1] wurde aber gefunden, dafs man es leicht erhält, wenn man eine Mischung von 1 Teil Karbazol $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$ mit 5 Teilen Eisessig auf 80° erwärmt, langsam und unter Umrühren 1,3 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 einträgt, und hierauf noch eine halbe Stunde auf 100° erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert dann das Dinitrokarbazol[2] $\begin{matrix} C_6H_3.NO_2 \\ | \\ C_6H_3.NO_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$ aus.

Städel und Kolb[3] mischten 140 g m-Kresol mit 140 g Eisessig, kühlten auf — 5° ab und liefsen langsam eine auf — 15° abgekühlte Mischung von 200 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) mit 400 g Eisessig einfliefsen. Während der $1^1/_2$ Stunden, die dieses dauerte, stieg die Temperatur nicht über — 1°. Alsdann wurde die rotbraune Masse auf 1 kg Eis gegossen und noch mit 1,5 kg Wasser vermischt. 12 Stunden später wurden die Krystalle auf dem Filter gesammelt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Aus dessen Rückstand wurden die Krystalle mit Wasserdampf destilliert, und so wurden 39+12 g flüchtiges und 47+18 g nichtflüchtiges Nitro-m-Kresol erhalten.

Die Nitrierung in einer ätherischen Lösung hat Benedikt[4] ausgeführt. Er löste 10 g Brenzkatechin in 500 ccm Äther und versetzte die Lösung mit 4 ccm rauchender Salpetersäure. Nach 24 stündigem Stehen enthielt der Äther Mononitrobrenzkatechin. Eugenol wurde in derselben Weise behandelt und liefert nahezu quantitativ Nitroeugenol. Die Verarbeitung der Lösung fand so statt: Aus der rotbraunen Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden die Hauptmasse der nicht in Reaktion getretenen Salpetersäure durch tropfenweisen Zusatz von alkoholischem Kali ausgefällt, dann wurde das Flüssige vom Kaliumnitrat abgesogen und neuerdings so lange mit alkoholischer Kalilauge versetzt, als noch ein roter Niederschlag von Nitroeugenolkalium entstand, welcher in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde.

b) mit Nitriersäure.

Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Nitriersäure haben Hofmann und Muspratt[5] zuerst zum Nitrieren benutzt. Sie geben an, dafs die Umwandlung des Nitrobenzols in Dinitrobenzol selbst beim Kochen mit stärkster rauchender Salpetersäure nur äufserst langsam erfolge, aber augenblicklich eintritt, wenn man Benzol oder Nitrobenzol tropfenweise in eine Mischung aus gleichen Teilen rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure giefst, solange sich die Flüssigkeiten miteinander mischen. Dann erhitzt man einige Minuten zum Sieden, worauf das Ganze beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von Dinitrobenzol erstarrt.

In der Technik ist sie nach Friedländer[6] überall an Stelle der früher angewandten kostspieligen und unbequem zu verarbeitenden rauchenden Salpetersäure getreten, und gestattet infolge der wasserentziehenden Wirkung

---

[1] *D. R.-P.* 46438. — [2] *B.* 25. 132. — [3] *Ann.* 259. 210. — [4] *M. Ch.* 3. 386.
[5] *Ann.* 57. 214. (1846). — [6] *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, 1. 3.

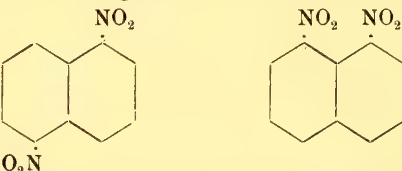
der Schwefelsäure ein Arbeiten mit nahezu der theoretischen Menge Salpetersäure bei völliger Ausnutzung derselben.

Man arbeitet mit dem Gemisch, wie mit der Salpetersäure selbst. Benzol, Toluol, Xylol werden mit ihm in der Kälte nitriert, Naphtalin bei 40—50°. Dinitrobenzol u. s. w. erhält man durch Einwirkung von Nitriersäure in der Wärme auf die entsprechende Mononitroverbindung.

Nach Armstrong und Rossiter[1] wirkt die Schwefelsäure nicht allein in dem Sinne, dafs sie die Konzentration der Salpetersäure auf ihrer Höhe erhält, sondern sie giebt aus von ihnen geltend gemachten theoretischen Gründen der Umsetzung eine bestimmte Richtung.

Bevor wir jetzt zu Verfahren übergehen, welche sich nur auf die Nitriersäure beziehen, wollen wir einige Arbeiten kennen lernen, die uns die abweichenden Resultate zeigen, welche die einzelnen Nitrierungsmethoden bei ihrer Verwendung für dasselbe Ausgangsmaterial ergeben. Beginnen wir mit einer Arbeit Gassmanns,[2] welche sich auf einen Kohlenwasserstoff bezieht.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin ergiebt hauptsächlich α-Nitronaphtalin vom Schmelzpunkt 61°. Steigert man die Energie dieser Reaktion, und zwar entweder durch weitere Nitrierung des α-Nitronaphtalins mit Salpetersäure oder durch direktes Weiterverarbeiten mit Salpeterschwefelsäure, so entsteht der Hauptsache nach Dinitronaphtalin in zwei Isomeren, das 1,5- und das 1,8-Dinitronaphtalin:



Ersteres ist das sogenannte α-Dinitronaphtalin, letzteres die β-Verbindung. Die beiden Verbindungen lassen sich durch die Eigenschaft der α-Verbindung, in Aceton im Gegensatz zum 1,8-Dinitronaphtalin schwer löslich zu sein, trennen. Beilstein[3] hat eine Methode mit gewöhnlicher Schwefel- und Salpetersäure angegeben, um die beiden Isomeren zu erhalten. Bei diesem Verfahren erhält man, weil die Nitrierung zu schwach ist, aber der Hauptsache nach die α-Verbindung neben Mononitronaphtalin, welches man mit Schwefelkohlenstoff auszieht und das sich als Rohprodukt durch seine Klebrigkeit und einen niederen Schmelzpunkt kennzeichnet, sowie eine geringe Menge β-Dinitronaphtalin.

In der Technik scheint es darauf anzukommen, ein an 1,5-Verbindung reicheres Material zu gewinnen. Da aber das 1,8-Derivat der am leichtesten zugängliche Perinaphtalinkörper ist, welcher jedoch wegen der geringen Ausbeute, die nach älteren Angaben erzielt werden, als schwer erhaltbar bezeichnet werden mufste, hat Gassmann Versuche angestellt, um gerade diese Verbindung in besseren Mengenverhältnissen zu gewinnen.

Die Möglichkeit des Ersatzes der Nitrogruppe durch die Amidogruppe und deren Diazotierung und Weiterverarbeitung gestattet ja von ihm aus zu zahlreichen Periderivaten zu kommen.

---

[1] *B.* 24. R. 721. — [2] *B.* 29. 1243. — [3] *Ann.* 202. 219.

Die Verbesserung der Ausbeute gelingt auch, wenn man die Konzentration der zum Nitrieren verwendeten Säuren erhöht.

1. Man trägt z. B. allmählich 128 g Naphtalin in 110 g Salpetersäure von 61,7 % Gehalt unter Vermeidung allzu starker Wärmeentwickelung durch Wasserkühlung ein; das in Schuppen in der Flüssigkeit als Suspension befindliche Naphtalin wird in einem gewissen Momente flüssig, und färbt sich gelb, indem die Mononitroverbindung entsteht. Man läfst das Reaktionsgemisch unter Schütteln erkalten und giebt dazu langsam die kalte Mischung von 300 g gewöhnlicher Schwefelsäure von 93 % Monohydrat, 100 g rauchender Salpetersäure von 60 % Anhydrid, welches vor dem Hineingeben der 150 g Salpetersäure von 61,7 % HNO_3 bereitet und kaltgestellt worden war. Von diesem Gemisch giebt man eine einmalige Portion zu, wobei Erwärmung stattfindet. Der so erhaltenen intensiven Reaktion giebt man zunächst freien Lauf, läfst dann abkühlen und giebt den Rest allmählich zu. Bei dieser Arbeitsweise, welche zweckmäfsig unter Feuchtigkeitsabschlufs vorgenommen wird, ist wie bei den folgenden Beispielen, nur der Anfang der Reaktion lebhaft, der weitere Verlauf geht relativ ruhig vor sich. Man erwärmt nun 12 Stunden auf dem Wasserbade und giefst jetzt die noch warme Flüssigkeit, welche das geballte Dinitronaphtalin in fester Form enthält, es ist dies der Punkt, welcher die Reaktion kennzeichnet, in 5 Liter Wasser, filtriert und wäscht mit ebenso viel Wasser nach. Das Rohprodukt wird auf dem Wasserbade getrocknet; es enthält, ebenso wie das nach den folgenden Methoden bereitete Dinitronaphtalin, kein Mononitroprodukt, was durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff erwiesen werden kann. Man erreicht dieses hauptsächlich dadurch, dafs man während der Reaktion gut durchschüttelt, um alles ölige Mononitronaphtalin mit dem Säuregemisch in intimem Kontakt zu halten, ein Kunstgriff, der ja so oft von den besten Erfolgen begleitet ist.

Die Trennung der gebildeten Binitroderivate erreicht man, indem man das trockene Rohprodukt mit Aceton so lange auszieht, bis der Rückstand bei 200—214° schmilzt; derselbe, die α-Verbindung, kann dann beispielsweise aus Toluol umkrystallisiert werden und schmilzt bei 214°. Die β-Verbindung geht in Lösung und ist nach einmaliger Rekrystallisation rein. Zweckmäfsig gebraucht man hierbei einen SOXHLETschen Extraktionsapparat und pulvert das trockene Rohdinitronaphtalin.

Die Ausbeute betrug:

	an Rohprodukt 206 g, Theorie	218 g,	also	94,5 %.
1,5 oder	α-Dinitronaphtalin	79 g	also	36,2 % der Theorie
1,8 „	β-Dinitronaphtalin	115 g	„	52,7 % „ „
		194 g		88,9 %

Es sind also 5,6 % Verluste in der Krystallisation zu suchen; dieselben fallen zum grofsen Teil der 1,8-Verbindung zu.

2. 128 g Naphtalin wurden mit 110 g 61,7 prozentiger Salpetersäure kalt nitriert. Sobald die Mononitroverbindung sich gebildet hat, setzt man sehr langsam unter Kühlung und Vermeidung von Ansteigen der Temperatur ein Gemisch aus 300 g 92 prozentiger Schwefelsäure von 66° Bé. und 100 g 60 % Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure nebst 150 g Salpetersäure von 61,7 % HNO_3 zu.

Nachdem alles eingetragen worden ist, läfst man $1^1/_2$ Tage unter Umschütteln in Berührung, wobei sich schon das Mononitroderivat in sandiges Dinitronaphtalin verwandelt. Man führt die Reaktion zu Ende, indem man während 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Rohprodukt	214 g	Theorie 218 g	98,1 % Ausbeute
α-Dinitronaphtalin	58 g		27 % „
β-Dinitronaphtalin	146 g		67 % „
			94 % Ausbeute.

Zu bemerken ist, dafs in diesem Falle das Rohprodukt bedeutend reiner ist, als das nach irgend einer anderen Methode erhaltene. Saure Verbindungen, wie Phtalsäure, waren bei dieser Arbeitsweise nicht nachzuweisen, und der Verlust, bestehend in schmierigen gelben Produkten, war unbedeutend. Die Ergebnisse dieser Arbeitsmethode sind etwas schwankender Natur, da er in einem anderen Falle aus 213 g Rohprodukt 31 % α-Verbindung erhalten konnte.

3. Man nitriert bei gewöhnlicher Temperatur 128 g Naphtalin mit 260 g Salpetersäure von 61,7 % HNO_3. Das Ende der Reaktion ist der Augenblick, in welchem alle Naphtalinschuppen in die gelbe, obenauf schwimmende, ölige Mononitroverbindung verwandelt sind. Man setzt nun hierzu, ohne Rücksicht auf Erwärmung, aber so langsam, dafs keine Gasentwickelung und kein Zischen entsteht, das kalte Gemisch von 300 g Schwefelsäure mit 92 % H_2SO_4 und 100 g 60 % Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure. Nachdem alles zugegeben worden ist, erwärmt man zwei Stunden auf dem Wasserbade und behandelt dann das Rohprodukt wieder auf die angegebene Weise. Das Produkt schmilzt ziemlich hoch, enthält aber ungefähr 10 % Mononitroderivat und zeigt folgende Zusammensetzung:

Gesamtausbeute roh	200 g	Theorie 218	91,7 % der Theorie
Mononitroverbindung	20 g		10 % des Produkts
α-Dinitronaphtalin	46 g	23 % des Rohprodukts	21,1 % der Theorie
β-Dinitronaphtalin	114 g		52 % der Theorie.

Hier sind folglich die Verhältnisse weniger günstig.

4. Man mischt 260 g Salpetersäure zu 61,7 % mit dem Oleum aus 300 g Schwefelsäure zu 92 % H_2SO_4 und 200 g rauchender Schwefelsäure mit 60 % Anhydrid, welches man zuvor abgekühlt hat. Hierzu giebt man langsam 128 g Naphtalin, indem man Temperaturstöfse thunlichst meidet, am besten also mit Wasser kühlt. Man schüttelt häufig und erwärmt schliefslich 12 Stunden auf dem Wasserbade. Das Produkt, welches zu kleinen Kugeln geballt ist, ergiebt:

Ausbeute	215 g	Theorie 218 g	98,6 % der Theorie
Mononitroverbindung	0 g		
α-Dinitronaphtalin	52 g		23,8 % „ „
β-Dinitronaphtalin	148 g		67,9 % „ „

Gassmann giebt an, dafs dieses einige Hauptversuchsglieder der Reihe sind, welche er durch mannigfache Abänderungen der Bedingungen erhalten hat. Diese Mitteilungen sind gewifs beweisend für die im Eingang des Abschnittes aufgestellte Behauptung, dafs das Nitrieren sich noch ganz im Stadium des Probierens befindet. Sie lehren aber wie die Erfahrungen, zu

denen wir jetzt übergehen, welche bei der Nitrierung von Brombenzol gemacht sind, den weniger Geübten, in welcher Weise etwa man solche Probeversuche ausführt.

Coste und Parry[1] fanden im Jahre 1896, als sie eine beträchtliche Quantität Orthonitrobrombenzol brauchten, bei Durchsicht der verschiedenen darüber gemachten Angaben, daſs die direkte Nitrierung des Brombenzols nur geringe Mengen der Orthoverbindung liefert. Sie versuchten sie dann aus o-Nitroacetanilid mit Hilfe der Diazoperbromidreaktion darzustellen. Die Ausbeute war aber auch hier eine sehr schlechte und das Produkt sehr unrein.

Bei ihren weiteren sich hier anreiheuden Versuchen wurde die Trennung der sich stets gleichzeitig bildenden Para- und Orthoverbindung durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol bewirkt. Die Paraverbindung ist in heiſsem Alkohol leicht löslich und auch in der Kälte lösen sich bis zu 1,4 g in 100 ccm von ihm. Auch in heiſsem, verdünntem Alkohol z. B. 1 Teil holzgeisthaltiger Spiritus auf 1 Teil Wasser ist sie noch ziemlich leicht löslich, aber in kaltem Alkohol von dieser Konzentration ist sie fast unlöslich, indem 100 ccm desselben nur 0,1 g aufnehmen. Die Verwendung von Holzgeist erklärt sich hier daraus, daſs in England Holzgeist Denaturierungsmittel für Spiritus ist. Diese Löslichkeitsversuche bildeten die Grundlage ihrer exakten Trennungsmethode. Durch Krystallisation des Rohprodukts aus verdünntem Alkohol kann die gesamte Paraverbindung nach einmaliger Krystallisation fast rein erhalten werden. Die Orthoverbindung, welche viel löslicher ist, scheidet sich aus der Mutterlauge in Gestalt langer Nadeln oder als Öl langsam aus. Die Reinheit der verschiedenen Krystallisationen wurde an den Schmelzpunkten erkannt; der Schmelzpunkt der Paraverbindung liegt bei 125°, der der Orthoverbindung in reinem Zustande bei 40°.

1. Rauchende Salpetersäure (20 ccm) wurde in einem Kolben auf dem Wasserbade auf 100° erhitzt und Brombenzol (10 ccm = 15 g) mittels eines Scheidetrichters bis unter die Oberfläche der Säure einflieſsen gelassen. Es entwickelten sich Ströme nitroser Dämpfe und die Reaktion wurde weiter geführt, bis die Entwickelung aufhörte. Das Produkt wurde in Wasser gegossen und dadurch eine hell citronengelbe, körnige Masse, welche flockige Krystalle enthielt, zur Abscheidung gebracht. Ihr Gewicht betrug 12,79 g. Eine weitere Menge von 0,3 g vom Schmelzpunkt 38—44°, offenbar ein Gemisch von Para- und Orthoverbindung, lieſs sich aus der sauren Flüssigkeit gewinnen.

Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden die folgenden Fraktionen erhalten.

	7,31 g	vom Schmelzpunkt	125,5°	(p-Verbindung),	
aus der Mutterlauge	0,81 g	„ „	41°	(lange Nadeln)	
	1,69 g	„ „	41°	„ „	3,88 g
beim Verdünnen	0,54 g	„ „	38°	„ „	(o-Verbindung).
	0,84 g	„ „	36,5—40°	„ „	

Gesamte Ausbeute 66,3% der Theorie.

Mengenverhältnis (thatsächlich abgeschiedene Mengen)

para : ortho = 1 : 0,53.

[1] *B.* 29. 788.

Die geringe Ausbeute in diesem Falle rührt ohne Zweifel von einer Verflüchtigung sowohl der Ortho- als auch der Paraverbindung während des Nitrierungsprozesses her, denn sowohl bei diesem, als bei allen ihren weiteren Versuchen verlief die Reaktion ohne jede Bildung teeriger Nebenprodukte und ohne jede Verfärbung der Flüssigkeit.

2. 15 g Brombenzol wurden langsam in 20 ccm rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur einfliefsen gelassen. Die Reaktion begann sofort und es trat reichliche Entwickelung nitroser Dämpfe ein, indem sich die Mischung erhitzte. Nach beendigter Reaktion wurde das Ganze in viel Wasser gegossen, die feste Substanz abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Das rohe Gemenge wog getrocknet 18,43 g. Es wurde in heifsem verdünntem Alkohol gelöst und wie vorher verfahren.

Die Gesamtausbeute betrug 95,2 % und das Mengenverhältnis von para: ortho = 1 : 0,65.

3. 15 g Brombenzol wurden in eine gutgekühlte Mischung von 15 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und 15 ccm Schwefelsäure einfliefsen gelassen.

Die Reaktion ging viel weniger heftig vor sich als in dem vorhergehenden Falle und die Dampfentwickelung und Erhitzung verliefen langsamer. Als keine weitere Einwirkung mehr bemerkbar war, wurde die Mischung gelinde erwärmt, um die Reaktion sicher zu Ende zu führen, und darauf mit viel Wasser verdünnt. Das Rohprodukt ward gut ausgewaschen und wog nach dem Trocknen 18,9 g.

Das Umkrystallisieren ergab eine Gesamtausbeute von 97,7 % und das Mengenverhältnis para : ortho = 1 : 0,44.

4. Bei der Nitrierung von Monobrombenzol in Eisessig zeigte ein Vorversuch, dafs nur eine geringe Einwirkung eintrat, bevor nicht aufserdem starke Schwefelsäure zu der Mischung gegeben wurde. Wenn dieselbe jedoch durch Erwärmen einmal eingeleitet war, so setzte sie sich fast augenblicklich weiter fort, eine beträchtliche Menge nitroser Dämpfe entwickelte sich und die Mischung erstarrte. 10 g lieferten 5,32 g Para- und 1,74 g Orthoverbindung. Ausbeute 81,4 % der Theorie, und Mengenverhältnis para: ortho = 1:0,51.

Dieser Versuch wurde in gröfserem Mafsstabe wiederholt. 30 g (20 ccm C_6H_5Br), 20 ccm Eisessig und 20 ccm Salpetersäure wurden in einem grofsen Kolben miteinander vermischt und die Mischung erwärmt, bis die trübe Flüssigkeit klar geworden war. Darauf wurden 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure langsam einfliefsen gelassen. Als etwa die Hälfte der Säure zugesetzt war, begannen nitrose Dämpfe zu entweichen und die Flüssigkeit erhitzte sich stark.

Nach etwa 5 Minuten hatte die Reaktion vollständig aufgehört und die Flüssigkeit, welche sich in zwei Schichten getrennt hatte, wurde mit einem Liter kalten Wassers verdünnt. Das Produkt erstarrte, es wurde mit Wasser gewaschen, schliefslich auf einem Filter gesammelt. So wurden 34,05 g trockenes Rohprodukt erhalten.

Das saure Filtrat der Nitrierungsflüssigkeit schied etwas Öl ab; es wurde im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des ätherischen Extrakts wurden noch 0,85 g Krystalle vom Schmelzpunkt 39—45° gewonnen.

Das Umkrystallisieren des lufttrockenen Nitrierungsprodukts aus verdünntem Methylalkohol ergab eine Gesamtausbeute von 89,4 % der Theorie und das Mengenverhältnis para : ortho = 1:0,51.

Sie fanden, wie schliefslich bemerkt sei, dafs, wenn man das Monobrombenzol mit gewöhnlicher starker Salpetersäure selbst eine Zeitlang erwärmt, eine nur sehr geringe Einwirkung stattfand.

Nach diesen Versuchen hat es den Anschein, dafs das Verhältnis zwischen der entstehenden Para- und Orthoverbindung, welches sich unter den verschiedensten Bedingungen bildet, immer annähernd dasselbe ist. Diese Thatsache ist auffallend und steht im Widerspruch mit den Erfahrungen anderer Beobachter. So giebt Armstrong[1] an, dafs die Menge der entstehenden Orthoverbindung stets nur eine geringe ist.

Coste und Parry glauben jedoch, dafs die verhältnismäfsig geringe Ausbeute an Orthoverbindung, welche von anderen Beobachtern erhalten wurde, teilweise durch die Thatsache erklärt wird, dafs sowohl o- als p-Nitrobrombenzol bei einer Temperatur von 100° schon recht flüchtig sind, und zwar die Orthoverbindung selbstverständlich mehr als die p-Verbindung, denn selbst p-Nitrobrombenzol sublimiert bereits bei 100° in weifsen Nadeln. Schon längeres Kochen mit dem angewandten Lösungsmittel verursacht daher eine Verflüchtigung beider Isomeren.

Sie neigen deshalb zu der Annahme, dafs die Orthoverbindung wahrscheinlich schon früher in befriedigender Ausbeute erhalten wurde, dafs sie aber entweder verloren gegangen oder übersehen worden ist. Selbst bei Anwendung von verdünntem Alkohol scheidet sie sich nur sehr langsam aus der Mutterlauge ab, und man kann letztere selbstverständlich nicht konzentrieren, da hierbei eine beträchtliche Verflüchtigung eintreten würde. Sie liefsen sie deshalb 3—4 Tage stehen. Wenn man die rohe Substanz und die erste Krystallausscheidung wägt, so zeigt sich, dafs in der Mutterlauge mehr Substanz enthalten als auskrystallisiert ist, während man bei einem nur qualitativ angestellten Versuch diesen Umstand leicht übersehen haben wird.

Über den Einflufs der Zeit und Wärme auf den Verlauf von Nitrierungen seien weiter Angaben von Wehr[2] mitgeteilt: 2 g Paratolylessigsäure waren von 10 g rauchender Salpetersäure auch nach 12stündigem Stehen noch nicht angegriffen. Als das Gemisch dann auf dem Wasserbade abgedampft wurde, waren eine Mono- und Dinitrosäure entstanden. Als weitere 2 g in 10 g Eisessig gelöst und mit 10 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) auf dem Wasserbade erwärmt wurden, bildete sich m m-Dinitro-p-tolylsäure. 2 g mit 10 g rauchender Salpetersäure übergossen (spez. Gew. 1,52), ergaben nach dreiwöchentlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Mononitrotolylessigsäure. Das gleiche Quantum lieferte mit einer Mischung von 5 g rauchender Säure (1,52) und 10 g reiner Schwefelsäure Dinitroparatolylessigsäure. Als schliefslich zur Ausschliefsung jeder Oxydationswirkung 5 g rauchende Salpetersäure und 10 g reines Schwefelsäurehydrat auf —10° abgekühlt und 3 g Säure mit der Vorsicht eingetragen wurden, dafs die Temperatur nicht höher als +10° stieg, wurde ebenfalls m-m-Dinitro-p-tolylessigsäure erhalten.

Bauer[3] macht über den Einflufs verschiedener Arten des Nitrierens die

[1] *J. Ch.* 1887. 585. — [2] *Dissert.* Freiburg 1891. — [3] *B.* 24. 2835.

Angaben, daſs, wenn man zu einer Lösung von Butyltoluol in Eisessig rauchende Salpetersäure langsam hinzufügt, man ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl erhält, welches sich als Mononitrobutyltoluol erweist. Wenn man den Kohlenwasserstoff jedoch in rauchende Salpetersäure unter starkem Abkühlen eintröpfelt und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen läſst, erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Triderivaten. Zum Trinitrobutyltoluol, dem künstlichen Moschus, kommt man aber, wenn man den Kohlenwasserstoff langsam in der Kälte in das fünffache Gewicht eines Gemenges von 1 Teil Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) und 2 Teilen rauchender Schwefelsäure von 15 % Anhydridgehalt einträgt, und die Mischung sodann 8—9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es fällt hernach beim Eingieſsen in Wasser ein noch nicht ganz reines krystallinisches Trinitroderivat aus, welches, um zu einem analysenreinen Präparat zu kommen, am besten nochmals in der gleichen Weise nitriert wird.

Baeyer[1] hat seiner Zeit angegeben, daſs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolphtalein

$$C_6H_4<^{C<(C_6H_4.OH)_2—}_{COO————}$$

kein Dinitroprodukt zu erhalten ist, daſs vielmehr bei der gelindesten Einwirkung höher nitrierte Produkte entstehen. Im Jahre 1889[2] wurde nochmals konstatiert, daſs das Produkt, welches bei der Einwirkung von vier oder mehr Molekülen Salpetersäure bei einer Temperatur von 0—30° auf eine Lösung von 1 Mol. Phenolphtalein in der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure sich bildet, hauptsächlich aus einem Tetranitrophenolphtalein besteht. Bei Anwendung von nur 2 Mol. Salpetersäure bildet sich aber auch schon das Tetranitroderivat, wenn auch in bedeutend geringerer Menge, und zwar um so weniger, je niedriger die Temperatur gehalten wird. Derivate mit weniger Nitrogruppen konnten aus dem letztgenannten Reaktionsprodukt nicht dargestellt werden, obgleich zweifelsohne solche in demselben vorhanden sind.

Arbeitet man aber unter Verdünnung mit Eisessig, so bleibt die Einwirkung bei der Bildung eines Dinitrophtaleins stehen.

Zur etwaigen Umwandlung desselben in ein Tetranitroderivat muſs man dann dasselbe hernach in einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure nochmals mit 2 Mol. Salpetersäure behandeln.

Wenn man somit auf eine Lösung von 100 Teilen Phenolphtalein in 1000 Teilen Eisessig ein Gemisch von 70 Teilen Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. und 210 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 20° einwirken läſst, so erwärmt sich die Flüssigkeit schwach und nach erfolgtem Abkühlen scheidet sich das Nitroprodukt ab, welches abfiltriert wird und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig sich als reines Dinitrophenolphtalein erweist.

Wird man nun, wenn man Fluorescein

$$C_6H_4<^{C<\left(^{C_6H_3.OH}_{C_6H_3.OH}>O\right)—}_{COO————————}$$

in gleicher Weise behandelt, entsprechende Resultate erhalten?

[1] *Ann.* 202. 73. — [2] *D. R.-P.* 52211.

In betreff der Quantität an Ortsisomeren, welche man bei Nitrierung aromatischer Verbindungen erhält, wird die Verwendung der Salpetersäure und der Nitriersäure ebenfalls sehr verschiedene Resultate geben können. So liefert nach Nölting[1] Toluol mit Salpetersäure allein vorwiegend Para- (etwa $66\,^0/_0$), mit Salpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich (auch etwa $60-66\,^0/_0$) Orthonitrotoluol. Die Temperatur beim Nitrieren und die Konzentration der Säuren beeinflussen jedenfalls auch hier die Mengenverhältnisse der Isomeren.

Claus und Schmidt[2] konstatierten, dafs, während aus der Xylolsulfosäure

CH_3
CH_3
SO_3H

sowohl beim anhaltenden Kochen mit rauchender Salpetersäure, wie beim Behandeln mit dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nur die (6,2)-Dinitroverbindung

CH_3
NO_2 NO_2
CH_3
SO_3H

entsteht, man neben der letzteren noch eine zweite Dinitroxylolsulfosäure erhält

CH_3
NO_2
NO_2 CH_3,
SO_3H

wenn man die Lösung von 1 Teil Xylolsulfosäure in dem gleichen bis doppelten Gewicht Eisessig mit einer Mischung von je 1 Teil rauchender Salpetersäure, 1 Teil rauchender Schwefelsäure und einem Dritteil Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbade so lange kocht, bis die Entwickelung roter Dämpfe aufgehört hat. Da diese zweite Dinitrosäure auch aus der (6)-Nitro- und der (5)-Nitroverbindung beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure gebildet wird, so ist damit ihre Beziehung als (6,5)-Dinitroxylolsulfosäure sicher bestimmt. Nachdem aus den Reaktionsmassen der Nitrierung die flüchtigen Säuren durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser entfernt sind, werden die beiden Dinitrosäuren als Barium- oder Bleisalze getrennt. Die Verbindungen der (6,5)-Dinitrosäure sind durchweg leichter löslich.

Betrachten wir nun einige Fälle, in denen mit Hilfe rauchender Schwefelsäure das durch die Reaktion entstehende Wasser chemisch gebunden wird.

Burkhardt[3] erhielt durch allmähliches Eintragen von 2 Teilen fein gepulverter Terephtalsäure in ein Gemisch von 15 Teilen entröteter rau-

---

[1] *B.* 18. 2672. — [2] *B.* 19. 1425. — [3] *B.* 10. 145.

chender Salpetersäure und 22,5 Teilen krystallisierter Pyroschwefelsäure, darauffolgendes Erwärmen der Mischung bis zur vollständigen Lösung und Eingiefsen in Wasser Nitroterephtalsäure. Der gröfste Teil der Nitrosäure scheidet sich sogleich aus, der Rest wird aus der Mutterlauge durch weiteres Eindampfen gewonnen.

Haeussermann und Martz[1] kamen zur m-Dinitroterephtalsäure ($COOH.NO_2.COOH.NO_2$—1,3,4,5), indem sie 1 Teil Mononitroterephtalsäure in ein Gemenge von 10 Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) mit 20 Teilen rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt eintrugen, das Ganze 4—5 Stunden auf 180—190° erhitzten und schliefslich in Eiswasser gossen.

Das 1,2,4,6-Chlortrinitrobenzol hat Pisani[2] nach der technisch ungeeigneten Methode durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrinsäure

$$C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + PCl_5 = C_6H_2Cl(NO_2)_3 + POCl_3 + HCl$$

(Ringformeln: OH bzw. Cl oben, O_2N und NO_2 seitlich, NO_2 unten)

dargestellt. Zu seiner Gewinnung im grofsen behandelt man 1,2,4-Chlordinitrobenzol[3] in folgender Art in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure mit starker Salpetersäure. 100 kg Chlordinitrobenzol

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + HNO_3 = C_6H_2Cl(NO_2)_3 + H_2O$$

werden in 200 kg rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt gelöst und mit einem Gemisch von 400 kg Schwefelsäuremonohydrat und 300 kg starker Salpetersäure allmählich auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlortrinitrobenzol in Krystallen ab, die durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol gereinigt werden.

Wir gehen jetzt zur Verwendung gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure über.

Trinitrochlorbenzol $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, dessen Darstellung wir soeben kennen lernten, wirkt auf Nitrophenolkalium so ein, dafs Tetranitrophenyläther[4] entsteht.

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + {KO \atop NO_2}{>}C_6H_4 = C_6H_2(NO_2)_3{-}O{-}C_6H_4.NO_2 + KCl.$$

Löst man 1 Teil von diesem in konzentrierter Schwefelsäure und läfst unter Kühlung ein Gemisch von 5 Teilen Salpetersäure und ebensoviel Schwefelsäure allmählich zufliefsen, worauf man schliefslich auf Wasserbadtemperatur erhitzt, so fällt beim späteren Verdünnen mit Wasser Pentanitrophenyläther aus.

---

[1] *B.* 26. 2983. — [2] *Cr.* 39. 852. — [3] *D. R.-P.* 78309.
[4] *D. R.-P.* 81970.

Das schon einmal erwähnte Trinitronaphtol (Seite 728) erhielten Diehl und Merz[1] mit Hilfe des Säuregemisches in folgender Art: Sie zerrührten fein gepulvertes Dinitronaphtol in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure. Die Mischung wurde gut gekühlt und nun rauchende in Schwefelsäure gelöste Salpetersäure zufliefsen gelassen. Nach längerem Stehen wird die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Der herausfallende Niederschlag ist der Hauptsache nach Trinitronaphtol. Durch Variieren der Menge der angewandten Säuren suchten sie die Bedingungen für die beste Ausbeute festzustellen. Schliefslich erhielten sie aus 100 g Dinitronaphtol 25 ccm Salpetersäure und 1500 g konzentrierter Schwefelsäure nach zehntägigem Stehen 83,9 % der theoretischen Ausbeute. Die Reaktionsmasse stand während der zehn Tage in kaltem Wasser und wurde täglich umgerührt, um so die Mischung homogen zu halten, was von wesentlichem Belang ist.

Schultz[2] übergofs 3 Teile Diphenyl in einem Kolben mit 6 Teilen konzentrierter Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure. Zur Beendigung der sich teilweise schon in der Kälte vollziehenden Reaktion wurde noch kurze Zeit gekocht, worauf beim Erkalten das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach diesem Verfahren erhält man das Dinitrodiphenyl leicht und frei von seinen Isomeren, wenn man die an der Pumpe gut abgesogenen und gewaschenen Krystalle einige Male mit Alkohol auskocht.

Während früher bei der Nitrierung von Naphtalinsulfosäuren fast durchweg beobachtet war, dafs die Nitrogruppe in die α-Stelle tritt,[3] gelang es im Jahre 1890,[4] folgender Art zur β-Nitronaphtalindisulfosäure zu kommen. Als Ausgangsmaterial dient reine 1,5-Naphtalindisulfosäure. 28 kg derselben werden fein gepulvert in 90 kg Schwefelsäure verteilt, und zu der auf 0° abgekühlten Mischung bei dieser Temperatur 10 kg Salpetersäure von 40° B. gemischt mit 10 kg Schwefelsäure hinzugegeben. Nach kurzem Stehen wird die Mischung auf Eis gegossen, worauf 40 kg Soda eingetragen werden. Das Natriumsalz der gesuchten Nitronaphtalindisulfosäure scheidet sich ab und wird mit Salzwasser gewaschen. Im Filtrat bleibt das leicht lösliche Natriumsalz der Nitronaphtalindisulfosäure 1, 4, 8, während also das schwerlösliche Natriumsalz die Konstitution

SO_3H NO_2 SO_3H

hat.

Dafs man auch beim Nitrieren wie bei manchen anderen Reaktionen, wenn die Salze bequemer als die freien Säuren zugänglich sind, von ihnen ausgehen kann, sehen wir aus folgenden Mitteilungen:

100 kg Bariumsalz der $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtalindisulfosäure[5] sollen in 600 kg Schwefelsäure von 66° B. eingerührt und mit 60 kg Salpeterschwefelsäure von 25 % HNO_3-Gehalt bei 10—15° nitriert werden. Man rührt dann

[1] *B.* 11. 1661. — [2] *Ann.* 174. 221. — [3] *B.* 23. 77. — [4] *D. R.-P.* 65997.
[5] *D. R.-P.* 70857.

einige Stunden, gieſst auf Eis, setzt Kalkmilch zu, filtriert, versetzt mit Soda bis zur völligen Abscheidung des Kalkes, filtriert wieder, und dampft das angesäuerte Filtrat ein, bis das Natriumsalz der $\alpha_4\ \alpha_1\ \alpha_2$-Nitronaphtalindisulfosäure

NO_2 SO_3H SO_3H

auskrystallisiert.

In der Einleitung erwähnten wir, daſs die Orthonitrochlorbenzolsulfosäure sich ohne Abspaltung ihrer Sulfogruppe (siehe Seite 719) weiter nitrieren läſst, sie liefert dabei folgende Dinitrosäure,

Cl, NO_2, SO_3H $+ HNO_3 =$ Cl, O_2N, NO_2, SO_3H $+ H_2O$,

wenn man[1] 27,5 kg o-nitrochlorbenzolsulfosaures Kalium in 100 kg Schwefelsäure von 25 % Anhydridgehalt löst, und dazu 15 kg rauchende Salpetersäure von 87 % giebt. Die Mischung wird auf 120—130° erhitzt und nach beendeter Nitrierung in Wasser gegossen. Die abgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert und umkrystallisiert. Man kann auch vom Chlorbenzol ausgehen, dieses sulfieren, und im Sulfierungsgemisch dann sogleich die Nitrierung vornehmen. (Die Säure tauscht also ihr Chlor sehr leicht gegen Gruppen aller Art aus, ist somit wertvolles Ausgangsmaterial für die Synthese einer groſsen Anzahl organischer Substanzen.)

Während die anfangs aus niedrig hydroxylierten Anthrachinonderivaten dargestellten Nitroverbindungen als Farbstoffe kaum Wert hatten, ist nach späteren Untersuchungen das p-Dinitrochrysazin von nachstehender Konstitution

OH CO OH

NO_2 CO NO_2

für Färbereizwecke verwertbar. Man kommt zu ihm, indem man in eine Lösung von 15 kg Chrysazin[2] in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. bei einer Temperatur von 20—30° 39 Liter Nitriersäure, im Liter 200 g Salpetersäure enthaltend, einrührt. Schon während der Nitrierung scheidet sich die Paraverbindung in hellgelben Flocken aus. Nach einigen Stunden saugt man auf Asbestfilten ab und wäscht mit Wasser aus, um von den leicht löslichen Verunreinigungen zu trennen.

Der Einfluſs der Temperatur ist auf den Verlauf auch solcher Reaktionen und auf die Ausbeute natürlich von bedeutendem Einfluſs.

---

[1] *D. R.-P.* 116759. — [2] *D. R.-P.* 98639.

Klinger und Zuurdeeg[1] nitrierten Azoxybenzol so, dafs sie 20 g von ihm mit einer Mischung von 200 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,50) und 100 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,80) übergossen. Giefst man diese Mischung gleich in Wasser, so erhält man ein stark harziges Produkt. Kühlten sie sie aber während des Nietrierens stark ab, so hatte sich nach 24 Stunden die gröfste Menge des entstandenen Trinitroazoxybenzols frei von harzigen Verunreinigungen abgeschieden. Aus 60 g Azoxybenzol erhielten sie nach Kühlung auf -20^0 55 g, nach Kühlung auf -10^0 35 g Rohprodukt, während, als sie 65 g Azoxybenzol bei $+10^0$ verarbeiteten, selbst nach längerer Zeit sich aus dem Gemische nichts ausschied.

Auch kann man bei der Einführung mehrerer Nitrogruppen die Nitrierung bei verschiedenen Temperaturen vornehmen, was namentlich hinsichtlich der entstehenden Isomeren wichtig sein kann. So kommt man speziell zur 1,8-Dinitro-3-naphtalinmonosulfosäure

NO_2 NO_2

SO_3H ,

indem man 230 kg naphtalinsulfosaures[2] Natrium in 1150 kg Schwefelsäure von 66^0 B. einträgt, wobei ein Steigen der Temperatur über 30^0 zu vermeiden ist. Dann wird auf 0^0 abgekühlt und Salpeterschwefelsäure enthaltend 70 kg HNO_3 bei 0^0 bis -10^0 hinzugegeben. Nach einigen Stunden ist die Bildung der Mononitrosäure vor sich gegangen. Fügt man nun eine weitere Menge Salpeterschwefelsäure, 60 kg HNO_3 enthaltend, bei einer 10^0 nicht überschreitenden Temperatur zu, so entsteht unter lebhafter Reaktion die Dinitrosäure. Man giefst nach mehrstündigem Stehen die Reaktionsmasse in 2 Teile einer gesättigten Salzlösung ($NaCl.Na_2SO_4$ oder K_2SO_4), wobei die Dinitroverbindung gröfstenteils ausfällt, was vollständig beim Abkühlen eintritt.

Die Schwefelsäure kann auch dazu dienen, die oxydierende Wirkung der Salpetersäure hintanzuhalten. Man wird das in jenen Grenzfällen beobachten, in welchen konzentrierte Salpetersäure, die doch theoretisch im Verhältnis zur wasserfreien immer noch als eine verdünnte Säure betrachtet werden kann, nach Art der sonst viel stärker verdünnten Säure oxydierend statt nitrierend wirkt.

So wird Alizarinblau, das ist Dioxyanthrachinonchinolin

CO OH
OH
,
CO N

[1] *Ann.* 255. 319. — [2] *D. R.-P.* 67017.

von wasserfreier Salpeterschwefelsäure leicht nitriert, während wasserhaltige Salpeterschwefelsäure nicht oder oxydierend einwirkt.

Man trägt deshalb zur Gewinnung der Nitroverbindung 1 Teil fein gepulvertes Alizarinblau[1] in ein Gemenge von $1^1/_2$ Teilen Salpetersäure von 47° B. und 4,5 Teilen 20% Anhydrid enthaltende Schwefelsäure von 0° ein und erwärmt langsam auf 20°. Sobald eine mit Wasser gefällte und ausgewaschene Probe, in Schwefelsäure gelöst, nicht mehr das charakteristische Spektrum des Alizarinblaus zeigt, wird die Masse in verdünnte und mit Eis gekühlte Sodalösung gegossen. Das ausfallende schwer lösliche Natriumsalz wird abfiltriert und ausgewaschen, und aus ihm mittels Säure das freie Nitroalizarinblau ausgeschieden.

Es sei nun an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dafs man manche in schwefelsaurer Lösung erhaltenen Nitroverbindungen sogleich, nachdem man die Mischung auf Eis oder in Eiswasser gegossen hat, in dieser Flüssigkeit nicht nur mit Zinkstaub zu Amidoverbindungen reduzieren kann, sondern **weil Zinksulfat weder das Diazotieren noch das Oxydieren stört,** die Lösung gleich weiter zu diazotieren oder oxydieren, auch zu kondensieren u. s. w. vermag. Ein Beispiel, das scheinbar noch etwas komplizierter als der hier angenommene Fall ist, wird uns über ein derartiges Vorgehen belehren.

So verfuhr z. B. Luff,[2] um zur Nitro-m-oxyzimtsäure zu gelangen, folgender Art. Die leicht darstellbare m-Nitrozimtsäure reduzierte er zu m-Amidozimtsäure

CH=CH—COOH

NH$_2$.

Diese Amidozimtsäure nitrierte er, indem er je 30 g von ihr in der fünffachen Menge englischer Schwefelsäure löste und langsam unter Wasserkühlung die berechnete Menge Kaliumnitrat eintrug. Hierbei bildet sich o-Nitro-m-amidozimtsäure

CH=CH—COOH

NO$_2$

NH$_2$.

Die erhaltene Lösung wurde sodann ohne weiteres in Wasser gegossen, und mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt, worauf, wenn man sie längere Zeit stehen läfst, die Diazoverbindung auskrystallisiert. Doch ohne dieses abzuwarten, wurde sie sogleich (siehe Seite 495) gekocht, und nach dem Aufhören der Stickstoffentwickelung heifs filtriert,

CH=CH—COOH, NO$_2$, N=N.HSO$_4$ $+ H_2O =$ CH=CH—COOH, NO$_2$, OH $+ N_2 + H_2SO_4$,

---

[1] *D. R.-P.* 59190. — [2] *B.* 22. 291.

worauf aus dem erkalteten Filtrat die Orthonitrometaoxyzimtsäure auskrystallisierte.

Nitrieren von Aldehyden.

Die die Oxydation hintanhaltende Wirkung der Schwefelsäure in der Nitriersäure zeigt sich besonders in ihrer Verwendbarkeit zur Herstellung nitrierter Aldehyde, die auf dem Wege schon so vielfach ausgeführt ist, daſs man annehmen möchte, es sei jetzt wohl so ziemlich jeder aromatische Aldehyd direkt nitrierbar. Trotzdem wird es meiner Meinung sehr oft angebracht sein, statt des Aldehyds ein nahestehendes Derivat, in welchem das doppelt gebundene Sauerstoffatom nach Art der Benzylidenverbindungen ausgeschaltet ist, zu nitrieren. Die Methode scheint bisher nur bei Amidoaldehyden, wo wir von ihr näheres hören, ausgeführt zu sein, aber es liegt doch kein Grund vor, sie nicht auch bei nichtamidierten Aldehyden anzuwenden.

Den m-Nitroanisaldehyd $C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ NO_2 & (3)\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$ erhält man nach Einhorn und Grabfield,[1] wenn man Anisaldehyd unter Umrühren bei einer 0^0 nicht übersteigenden Temperatur in ein Nitriergemisch einträufelt, das aus der berechneten Menge konzentrierter Salpetersäure und der 20fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure besteht. Ist die Nitrierung beendet, so läſst man die Flüssigkeit noch etwa eine Stunde lang stehen und fällt hernach den gebildeten Nitroaldehyd durch Eintragen in viel Wasser aus, wobei er sogleich auskrystallisiert.

Woerner[2] hat die Methode ebenfalls angewendet, und gefunden, daſs, wenn man bei der Darstellung des Nitroanisaldehyds das Nitriergemisch nicht immer auf 0^0 hält, sondern die Temperatur, wenn auch nur vorübergehend, wenige Grade über Null steigen läſst, zwei Nitrogruppen in den Anisaldehyd eintreten, welche jedenfalls beide in Metastellung zur Aldehydgruppe stehen. Das Dinitroprodukt krystallisiert aus heiſsem Petroläther in kleinen, gelblichen Nadeln, welche bei 86^0 schmelzen, und in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich sind, wenig dagegen in heiſsem Wasser und Petroläther.

Zum Nitrieren des 2, 5-Dichlorbenzaldehyds verfuhren Gnehm und Benzinger[3] so, daſs sie 5 g Aldehyd allmählich und unter stetem Rühren in eine Mischung aus 37,5 g rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und 37,5 g konzentrierter H_2SO_4 (spez. Gew. 1,835) eintrugen, und dabei die Temperatur durch Eiskühlung zwischen 0^0 und 10^0 hielten. Der Aldehyd geht vollständig in Lösung. Nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur noch einige Zeit stehen gelassen hat, wird das Säuregemisch langsam in Wasser gegossen. Durch Umkrystallisieren des sogleich ausfallenden Niederschlages von Nitrodichlorbenzaldehyd aus Alkohol erhält man ihn rein.

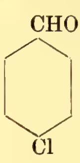
Der in der Parastelle chlorierte m-Nitrobenzaldehyd ist lange unbekannt geblieben. Chloriert man nämlich m-Nitrobenzaldehyd, so entsteht ein wenigstens technisch nicht trennbares Gemisch von Isomeren. Weiter haben sowohl Rudolph[4] beim Nitrieren von Benzaldehyd als auch Müller[5] beim Nitrieren von m-Chlorbenzaldehyd und m-Brombenzaldehyd eben-

---

[1] *Ann.* 243. 370. — [2] *B.* 29. 157. — [3] *Ann.* 296. 74. — [4] *B.* 13. 310.
[5] *D. R.-P.* 33064.

falls stets ein Gemisch isomerer schwer zu trennender Nitroderivate erhalten, wodurch die Ausbeute an einem bestimmten Endprodukt stark herabgedrückt wird. Erdmann[1] fand dann 1891, dafs Nitriersäure auf p-Chlorbenzaldehyd ausschliefslich in der Weise einwirkt, dafs die Nitrogruppe in die Metastellung eintritt, wodurch diese Verbindung leicht zugängig geworden ist. Sein Verfahren ist folgendes:

1 kg p-Chlorbenzaldehyd



wird in 6 kg konzentrierter Schwefelsäure gelöst und werden allmählich unter Kühlung 0,629 kg Salpetersäure von 78 % zugesetzt, so dafs die Temperatur während des Einlaufens der Säure nicht über 25° steigt. Schliefslich erwärmt man im Wasserbade auf 80—90° und erhält $^1/_4$ Stunde auf dieser Temperatur. Die abgekühlte Mischung wird alsdann in 18 Liter Eiswasser eingetragen und der krystallisierte p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd

CHO

NO_2

Cl

abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 1,3 kg.

Dafs man Aldehyde auch mit Salpeter- und Schwefelsäure nitrieren kann, werden wir in dem dieser Nitrierungsart gewidmeten Abschnitt finden.

Nitrieren nahestehender Derivate.

Unter dem Zwange der Verhältnisse hat man seit langem Amine in Form nahestehender Derivate nitriert. Bei Phenolen dagegen hat man sich in den wissenschaftlichen Laboratorien bisher fast stets mit direkten Nitrierungen begnügt. Die Technik thut dieses jedoch auch bei ihnen häufig nicht mehr, womit auch sie allerdings erst in neuerer Zeit ernstlich begonnen hat. Dabei liegt schon eine Beobachtung aus recht alter Zeit vor, die auf die Brauchbarkeit der Sulfosäuren von Phenolen für Nitrierungszwecke hinweist, die aber lange Zeit in ihrem Werte nicht erkannt worden ist. Nämlich Duclos giebt im Jahre 1859 schon an, dafs die Darstellung des Dinitrokresols am besten gelingt, wenn man Kresol zuerst in „Kresolschwefelsäure“ überführt, und deren Lösung dann mit verdünnter Salpetersäure kocht.

Nun lassen sich bei den Phenolen zwei Arten nahestehender Derivate denken. Einmal wird der hernach leicht wieder abspaltbare Rest an den Ring des Phenols gebracht, und das zweite Mal wird die Hydroxylgruppe des Phenols mit einem Säurerest gekuppelt werden können. Erstere Methode

[1] *D. R.-P.* 62180.

hat ihre Anwendung beim Nitrieren des Phenols z. B. in Form seiner Sulfosäure gefunden.

Die zweite befindet sich ebenfalls noch ganz im Anfangsstadium. Sie ist sicher beliebiger Ausdehnung fähig. Ausführlichere Studien über sie liegen aber bisher nur beim Alizarin, also einem Phenol der Anthracenreihe, vor. Wir werden diese in zeitlicher Reihenfolge geben, wobei wir sehen werden, daſs manches zuerst auf Umwegen erzielte Resultat sich hernach auch direkt erreichen lieſs. Es sei uns dieses wieder ein Beispiel, wie gründliches Arbeiten vieles ermöglicht, was weniger gründlichen Versuchen nicht gelang, und so zu unnötigen Umwegen führte.

Nitriert man Phenol direkt, so erhält man, wie man auch verfahre, schlieſslich immer ein Gemisch, das aus ca. 50 % Ortho- und 50 % Paranitrophenol[1] besteht. Die Methode, statt des Ausgangsmaterials eine nahestehende Sulfosäure zu nitrieren, die dann oft, da eine Stelle am Ringe bereits besetzt und somit der Nitrogruppe unzugänglich ist, ein von Isomeren fast oder ganz freies Nitroprodukt liefert, ist auf das Phenol 1887 zuerst zur Anwendung gelangt. Die nachträgliche Wiederabspaltung der Sulfogruppe aus nitrierten Sulfosäuren pflegt häufig in stark schwefelsaurer Lösung einfach durch starkes Erhitzen dieser Lösungen zu erfolgen, so daſs die vorherige Sulfierung keine Schwierigkeiten bei der Herstellung des eigentlich gewünschten Nitrokörpers bereitet. Die Kenntnis dieses wichtigen, von uns schon oft erwähnten Verhaltens von Sulfosäuren verdanken wir Armstrong.[2]

Zur Gewinnung von Orthonitrophenol führt man sonach zuerst das Phenol nach der von Kekulé[3] angegebenen Methode in Paraphenolsulfosäure über, und nitriert diese in der Parastellung besetzte Verbindung mit Salpetersäure oder mit Salpeter und Schwefelsäure.[4] Das auf diese Weise erhaltbare Natriumsalz der Orthonitroparaphenolsulfosäure wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, und, während das Ölbad auf 150° erhitzt wird, ein Strom Wasserdampf, der auf mehr als 150° überhitzt ist, durchgeleitet, mit dem dann das sich abspaltende Orthonitrophenol in die Vorlage übergeht.

Höchst merkwürdig ist, daſs, wenn man Phenol auf die zweite von uns angeführte Art in ein nahestehendes Derivat verwandelt, man nur Paranitrophenol erhält (siehe Seite 752).

Betrachten wir nun das Verhalten des Alizarins und ihm nahestehender Derivate, die hier hauptsächlich als acylierte Abkömmlinge organischer und anorganischer Natur zur Anwendung gekommen sind.

Obgleich die Darstellung des α-Nitroalizarins

O OH
OH
O NO_2

[1] *B.* 18. 3320. — [2] *B.* 16. 2750 u. 19. 92. — [3] *B.* 2. 330 und *Ann.* 205. 64.
[4] *D. R.-P.* 43515.

bereits im Jahre 1877 von Perkin[1] beschrieben worden ist, und hierüber noch Arbeiten von Schunk und Römer[2] sowie Brasch[3] vorliegen, blieb doch die Darstellung dieses Körpers nur im kleinen möglich.

Das Perkinsche Verfahren, welches in der Nitrierung des Diacetylalizarins mit rauchender Salpetersäure bestand, war zur Gewinnung grofser Mengen unbrauchbar, da, wie Brasch gezeigt hat, das Auftreten von Nebenprodukten nur dann fortfällt, wenn man zum Nitrieren die damals nur schwer zugängliche vollständig farblose Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 benutzt. Das entstandene acetylierte Nitroalizarin geht nämlich durch Einwirkung der Salpetersäure in kürzester Frist unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppen in Nitropurpurin (Trioxynitroanthrachinon) über. Ja letzteres bildet den Hauptbestandteil des Nitrierungsproduktes, wenn nicht sehr vorsichtig gearbeitet, oder wenn eine gröfsere Menge Substanz als 30—50 g verwendet wird.

Alle diese Schwierigkeiten werden nun vollständig beseitigt, wenn man statt der Salpetersäure Salpeterschwefelsäure, und statt des acetylierten Alizarins das mono- oder dibenzoylierte Alizarin[4] anwendet. Während nämlich das Diacetylalizarin von Salpeterschwefelsäure leicht verseift wird, und dann das γ-Nitroalizarin liefert, ist das Mono- und Dibenzoylalizarin in einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure glatt nitrierbar und liefert nach Abspaltung der Benzoylgruppen reines α-Nitroalizarin. Es ist nicht nötig, zur Nitrierung reines Mono- oder Dibenzoylalizarin zu verwenden, sondern es genügt das rohe Gemisch beider, wie es z. B. durch einstündiges Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Alizarin und Benzoylchlorid auf 180^0 erhalten wird.

So verfährt man zur Darstellung des α-Nitroalizarins vorteilhaft folgendermafsen.

6 Teile gepulvertes Dibenzoylalizarin werden in ein gut mit Eis und Salz gekühltes Gemisch aus 11 Teilen Salpetersäure von 43^0 B. und 16 Teilen Schwefelsäure von 66^0 B. allmählich eingerührt, so dafs die Temperatur nicht über $+5^0$ steigt. Das Alizarin zerfliefst zuerst zu einem Brei, ohne sich scheinbar vorher zu lösen, und verwandelt sich dann allmählich in eine fein verteilte hellgelbe feste Masse. Das Reaktionsgemisch wird hierauf bei 20 bis 25^0 gerührt und, sobald eine Probe in alkoholisch alkalischer Lösung das Alizarinspektrum nicht mehr zeigt, in Eiswasser gegossen. Der ausgeschiedene hellgelbe Nitrokörper wird abfiltriert und neutral gewaschen. Zur Isolierung der freien Nitroverbindung wird das Produkt in heifser Natronlauge gelöst, mit Säure gefällt, filtriert und durch Waschen mit heifsem Wasser von der Benzoesäure befreit. Das so in fast theoretischer Ausbeute gewonnene α-Nitroalizarin ist direkt als Rohprodukt fast chemisch rein.

In gleicher Weise lassen sich die Benzoylverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins mit Salpeterschwefelsäure nitrieren, und liefern die vorher überhaupt nicht dargestellten[5] α-Nitroverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins.

Doch sei nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dafs es später[6] gelungen ist, sowohl den grofsen Überschufs an Salpetersäure, den vorstehendes Verfahren erfordert, als auch die Benzoylierung zu umgehen, indem man Alizarin

---

[1] *J. B.* 1877. 587. — [2] *B.* 12. 587. — [3] *B.* 24. 1611. — [4] *D. R.-P.* 66811.
[5] *D. R.-P.* 70515. — [6] *D. R.-P.* 74431.

in rauchender Schwefelsäure löst, und es in dieser Lösung mit der genau molekularen Menge Salpetersäure behandelt.

Während nämlich die Nitrierung von Alizarin in Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. neben β-Nitroalizarin nur Spuren von α-Nitroalizarin liefert, verhält sich das in einer genügend anhydridhaltigen Schwefelsäure gelöste Alizarin beim Nitrieren genau wie das benzoylierte Alizarin, da die Nitrogruppe auch hier in die α-Stellung tritt. Man löst hierfür 240 Teile Alizarin in 2000 Teilen rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt, und fügt allmählich bei -5^0 bis -10^0 eine Lösung von 96 Teilen Kalisalpeter in 190 Teilen Schwefelsäuremonohydrat hinzu. Nach $1^1/_2$—2 Stunden ist die Nitrierung vollendet. Das gebildete α-Nitroalizarin wird durch Eingiefsen in Wasser und Abfiltrieren isoliert.

Ist so das α-Nitroalizarin ein leicht zugängliches Produkt geworden, so gelangte man auch bald zu einer bequemen Methode für die Herstellung von β-Nitroalizarin, welche an Ausbeute das eben angegebene Darstellungsverfahren der β-Verbindung bei weitem übertrifft.

Man fand nämlich, dafs, während also das Nitrieren von Estern des Alizarins mit organischen Säuren, somit von Acetyl- und Benzoylalizarin die α-Nitroverbindung ergiebt, man vom Borsäureester[1] aus glatt und quantitativ zur β-Nitroverbindung gelangt.

Den Alizarinester der Borsäure, somit einer anorganischen Säure, erhält man in allereinfachster Weise, indem man in eine Lösung von Alizarin in konzentrierter Schwefelsäure Borsäure einträgt. Die sofort erfolgende Bildung des Borsäureesters giebt sich daran zu erkennen, dafs eine mit konzentrierter Schwefelsäure verdünnte Probe nicht die bräunlichrote Farbe der Alizarinlösung, sondern eine violettrote Farbe zeigt. Eine in kaltes Wasser gegossene Probe giebt bei sofortigem Übersättigen mit Ammoniak eine weinrote, mifsfarbene Lösung im Gegensatz zur schön violetten Lösung des Alizarins in Alkali. Durch Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird der Alizarinborsäureester mit gröfster Leichtigkeit wieder in seine Komponenten gespalten.

Man löste also z. B. 10 kg Alizarin in 200 kg Schwefelsäure von 66^0 B. und rührt in diese Lösung 10 kg krystallisierte Borsäure ein. Man kühlt nun stark ab und läfst nach und nach, indem man die Temperatur nicht wesentlich über 0^0 steigen läfst, 3 Liter Salpetersäure von 42^0 B. einlaufen. Nach mehrstündigem Stehen giefst man sodann in kaltes Wasser, filtriert ab, löst den Niederschlag in Natronlauge, und fällt kochend mit Salz- oder Schwefelsäure aus, wobei sich das β-Nitroalizarin in reinem Zustande ausscheidet, indem der Borsäureester durch die vorangegangenen Operationen bereits gespalten wird.

Ersetzt man in diesem Verfahren das Alizarin durch analoge Oxyanthrachinonderivate, wie Flavopurpurin, Anthrapurpurin u. s. w., so erhält man ebenfalls in glatter Weise die β-Nitroverbindungen.

Damit mufste es doch nun scheinen, als ob die Frage der Darstellung des α- und β-Nitroalizarins endgültig gelöst wäre, und doch wurde gleichzeitig noch eine weitere Methode zur Darstellung der α-Verbindung bekannt, die wir nicht übergehen wollen, weil sich gerade an diesem Beispiel wieder

[1] *D. R.-P.* 74562.

einmal die Entwickelung von Arbeitsmethoden in zeitlicher Reihenfolge so gut übersehen läfst, weshalb wir sie auch im Zusammenhange wiedergeben, statt sie unter die einzelnen Nitrierungsmethoden einzureihen. Dabei ist das Ergebnis dieser letzten Methode theoretisch sicher nicht vorauszusehen gewesen und bietet auch darum grofses Interesse.

Geht man nämlich statt vom Borsäureester vom Arsensäureester[1] des Alizarins aus, so kommt man in der schwefelsauren Lösung glatt zum α-Nitroalizarin.

Zur Nitrierung solcher Ester wird man im allgemeinen so verfahren, dafs man ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit der notwendigen Menge Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure, Salpeter oder eines anderen Nitrates versetzt und später den gebildeten Arsensäurenitroalizarinester durch Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Alkalien wieder verseift.

Dieses Verfahren gestaltet sich danach etwa so: 10 kg Alizarin werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in diese Lösung 10 kg Arsensäure eingerührt. Man kühlt nun stark ab, und läfst auch hier, indem man die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigen läfst, 3 Liter Salpetersäure von 42° B. einlaufen. Man läfst hierauf noch einige Stunden stehen, giefst in kaltes Wasser, filtriert ab, löst den Niederschlag in Natronlauge, fällt kochend mit einem grofsen Überschufs von Schwefelsäure aus und kocht so lange weiter, bis der Arsensäureester des α-Nitroalizarins vollständig zersetzt ist; er ist nämlich bedeutend beständiger als der Borsäureester im entsprechenden Verfahren. Die vollständige Zersetzung erkennt man daran, dafs sich eine Probe in Natronlauge mit der schön violetten Farbe des α-Nitroalizarins auflöst. Der so abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert und gewaschen.

Ersetzt man auch in diesem Verfahren das Alizarin durch analoge Oxyanthrachinonderivate, so erhält man ebenfalls in glatter Weise α-Nitroderivate.

Salpeter und Schwefelsäure.

Die dira necessitas hat dahin geführt, dafs alle Diazokörper jetzt mittels Natriumnitrits und einer die salpetrige Säure aus ihm freimachenden Säure hergestellt werden. (Als Ausnahmefall kommt nur die Herstellung fester Diazokörper in Betracht, siehe Seite 520). Eine Übertragung des Verfahrens auf das Nitrieren, also die Verwendung von Natriumnitrat, Kaliumnitrat oder Ammoniumnitrat[2] und Zugabe von Schwefelsäure zum Freimachen der Salpetersäure aus ihnen hat bis heute nur im geringen Mafse stattgefunden, obgleich sie in den Fällen, wo die Körper den Schwefelsäurezusatz vertragen bezw. ohne Zersetzung in Schwefelsäure löslich sind, oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Kieselgur (siehe beim „Sulfieren") sehr gleichmäfsig gemischt werden können, vielleicht häufig sehr angebracht wäre. Einen Vorteil gewährt das Verfahren stets, nämlich den, dafs Salpetersäure allein, und nicht Salpetersäure mit salpetriger und sonstigen Zerfallsprodukten gemischt, wie es bei der flüssigen Säure doch fast immer der Fall ist, zur Anwendung kommt.

Sind Körper sehr schwer nitrierbar, so kann man auch so verfahren,

---

[1] *D. R.-P.* 74598. — [2] *D. R.-P.* 81711.

dafs man sie mit der Schwefelsäure etwa auf 100° erwärmt und alsdann die berechnete Menge Salpeter zugiebt.

Weiter ist vielleicht öfters bei diesem Verfahren der Ersatz des Salpeters durch Äthylnitrat in Betracht zu ziehen, wie ihn z. B. THIELE und LOCHMANN[1] beim Nitrieren aliphatischer Amine warm empfohlen haben. Während Salpeter sich nur schwer und unvollständig mit Schwefelsäure umsetzt, wenn nicht ein sehr gutes Rührwerk angewendet wird, löst sich Äthylnitrat ganz allmählich in ihr auf, so dafs schon allein hierdurch die Nitrierung eine sehr gleichmäfsige wird.

Neu ist die Methode der Salpeterverwendung durchaus nicht; so nitrierte schon GERLAND[2] Benzoesäure, indem er sie mit dem doppelten Gewicht Salpeter in einer Reibschale mengte und ein diesem gleiches Gewicht englischer Schwefelsäure zusetzte. Die Ausbeute soll eine gute sein, was der Benutzung der Methode von immer her hätte zum Vorteil gereichen sollen.

Bei Verwendung von Salpeter und Schwefelsäure erhält man oft Isomere von den Körpern, die bei Anwendung von rauchender Salpetersäure allein entstehen.

So bekam HÜBNER[3] beim Eintragen von o-Chlorbenzoesäure in rauchende Salpetersäure neben der Mononitrochlorbenzoesäure (Cl : NO_2 : COOH, 1, 4, 6) eine Dinitrochlorbenzoesäure. Nitriert man in schwefelsaurer Lösung,[4] so kommt man ebenfalls zu einer Dinitrosäure, die aber mit ersterer isomer ist. Dabei arbeitet man vorteilhaft so, dafs man zu der Lösung der o-Chlorbenzoesäure in Schwefelsäure vorerst bei gewöhnlicher Temperatur die für die Bildung der Mononitroverbindung notwendige Menge Kalisalpeter zufügt, alsdann bei erhöhter Temperatur das zur Bildung der Dinitroverbindung notwendige Nitrierungsmittel einträgt und durch Erwärmen die Reaktion beendigt. Man löst also z. B. 62,6 kg o-Chlorbenzoesäure in 400 kg Schwefelsäuremonohydrat und trägt dazu unter Rühren bei 15—20° 44,4 kg Kalisalpeter ein. Die Masse wird zum Schlufs dick, indem sich die entstandene Monochlornitrobenzoesäure (1, 4, 6) zum Teil abscheidet. Man erwärmt nun auf 70—75°, wodurch das Nitroprodukt in Lösung geht, und giebt wiederum 44,4 kg Salpeter zur Bildung der Dinitrosäure zu. Zur Beendigung der Reaktion wird noch einige Zeit auf 90—100° erwärmt, und alsdann die wieder dick gewordene Masse in 800 kg Eiswasser eingetragen, worauf sich die Dinitrosäure pulvrig abscheidet.

Vom direkten Nitrieren des Phenols hörten wir schon Seite 747, und erfuhren, dafs das Nitrieren von Phenolsulfosäure glatt zu o-Nitrophenol führt. Nunmehr kommen wir zur Gewinnung von p-Nitrophenol, für welchen Zweck das Phenol in Form eines Säureesters in folgender merkwürdigen Art Verwendung findet.

SCHIAPARELLI[5] hat bereits gefunden, dafs man ausschliefslich Paranitrophenol erhält, wenn man Phenol mit Benzolsulfochlorid vereinigt, und dann den Benzolsulfosäurephenylester nitriert. Verseifen mit kaustischem Alkali liefert hernach das p-Nitrophenol rein und aufserdem Benzolsulfosäure. Das

---

[1] *Ann.* 288. 287. — [2] *Ann.* 91. 187. — [3] *Ann.* 201. 195.
[4] *D. R.-P.* 106510. — [5] *Gazetta chimica* 11. 76.

Verfahren blieb technisch unverwertbar, weil die Verseifung durch das kaustische Alkali erst bei so hoher Temperatur erfolgt, dafs schon Zersetzungen eintreten, und auch das Benzolsulfochlorid einen zu grofsen Wert im Verhältnis zur wiedergewonnenen Benzolsulfosäure hat.

Doch kommt man auf Grundlage der SCHIAPARELLIschen Beobachtung zum Ziele, wenn man statt des Mononitroderivats ein Dinitroderivat[1] des Esters erzeugt. Bei der Nitrierung entsteht dann der Nitrobenzolsulfosäurenitrophenylester, ein Körper von der Formel

$$\underset{NO_2}{C_6H_4}-SO_3-C_6H_4-NO_2,$$

der sich so leicht verseifen läfst, dafs er schon bei Wasserbadtemperatur mit kaustischem Alkali in sehr verdünnnter Lösung in seine Komponenten zerfällt. Die Ausbeute an p-Nitrophenol und Nitrobenzolsulfosäure ist dabei die theoretische.

Daraufhin gestaltet sich das Verfahren im grofsen etwa folgender Art: In einem gufseisernen Dampfkocher löst man 100 kg Phenol in einer Lösung von 42 kg Ätznatron in 1000 Liter Wasser. Man leitet Dampf ein, und fügt allmählich 210 kg p-Toluolsulfochlorid zu. Man ist also nicht gerade an Benzolsulfochlorid gebunden, sondern kann auch Homologe von ihm verwenden. Dann setzt man das Erwärmen fort, bis die Zersetzung des überschüssigen Sulfochlorids beendet ist. Nach dem Abkühlen trennt man den gebildeten Ester[2] von der Mutterlauge, wäscht ihn mit viel Wasser und trocknet.

100 kg des feingepulverten Paratoluolsulfosäurephenylesters und 100 kg Kaliumnitrat werden nun mit einander gemischt, und dazu 1000 kg Schwefelsäure von 66° B. gegeben. Unter beständigem Rühren wird die Temperatur auf 10—25° gehalten. Nach beendigter Reaktion trennt man das Feste vom Flüssigen, wäscht mit Wasser und trocknet. Man erhält so fast ausschliefslich das Dinitroderivat

$$CH_3\underset{NO_2}{C_6H_3}-SO_3-C_6H_4-NO_2.$$

100 kg dieses Dinitrotoluolsulfosäurephenylesters werden in einer wässerigen Lösung von 30 kg Ätznatron suspendiert, und auf etwa 100° bis zur völligen Auflösung erhitzt. Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung

$$CH_3\underset{NO_2}{C_6H_3}-SO_3-C_6H_4-NO_2 + 2\,NaOH$$

$$= CH_3\underset{NO_2}{C_6H_3}SO_3Na + NaO\,C_6H_4\,NO_2 + H_2O,$$

man erhält somit nitrotoluolsulfosaures Natrium und p-Nitrophenolnatrium.

---

[1] *D. R.-P.* 91314. — [2] *B.* 19. 1833.

Ebenso ist die Darstellung des Trinitrophenols, also der Pikrinsäure, eine viel ausgiebigere geworden, seitdem man auch hier, wie schon öfters erwähnt wurde, statt vom Phenol von seinen Sulfosäuren ausgegangen ist.

Arche und Eisermann[1] hatten schon die Darstellung auf diesem Wege verbessert. Vor ihren Versuchen war sie durch Einwirkung von hochkonzentrierter Salpetersäure auf Phenol bei lange andauernder Temperaturerhöhung gewonnen worden. Dieses Verfahren mufste daher an mannigfachen Übelständen leiden. Die starke Salpetersäure wirkte bei der hohen Temperatur, was ja fast selbstverständlich ist, nicht nur nitrierend, sondern auch oxydierend auf das Phenol, so dafs die Ausbeute an Pikrinsäure nie mehr als 120—130 $^0/_0$ betrug. Aufserdem wirkten die auftretenden nitrosen Dämpfe stark belästigend auf die Umgebung.

Zur Abhilfe dieser Übelstände erhitzen sie nun zuerst Phenol mit einer die theoretische Menge übersteigenden Menge Pyroschwefelsäure in geschlossenen bleiernen oder verbleiten Gefäfsen auf etwa 100—110^0. Die auf diesem Wege leicht erhaltene Phenoltrisulfosäure wird alsdann mit der entsprechenden aus den nachfolgenden Reaktionsgleichungen zu berechnenden Menge Natronsalpeter in Gegenwart des Überschusses an Schwefelsäure versetzt, wonach bei höchstens 100^0 die Umsetzung der Sulfosäure in Pikrinsäure unter Natriumbisulfatbildung glatt von statten geht.

$$C_6H_5.OH + 3H_2SO_4 = C_6H_2.(SO_3H)_3.OH + 3H_2O$$

$$C_6H_2.(SO_3H)_3.OH + 3NaNO_3 = C_6H_2.(NO_2)_3.OH + 3NaHSO_4.$$

Zur Umwandlung der Phenoltrisulfosäure bedarf es also nach Arche und Eisermann lediglich des Zusatzes von Salpeter ohne Anwendung von Schwefelsäure. Auf diese Weise wird nach ihnen die Bildung und das Vorhandensein freier Salpetersäure ausgeschlossen, und somit deren oxydierende Wirkung vermieden. Ob diese theoretische Deutung zutreffend ist, wollen wir dahingestellt sein lassen, da nicht recht einzusehen ist, weshalb ihr zufolge, wenn gar kein Überschufs an Mineralsäure vorhanden ist, überhaupt die drei Sulfogruppen wieder abgespalten werden. Man erzielt nach diesem Verfahren eine bedeutend höhere Ausbeute an Pikrinsäure, man gewinnt nämlich ungefähr 180 $^0/_0$ rohe Pikrinsäure, welche bei richtig geleiteter Reinigung eine etwa 150—155 $^0/_0$ betragende Menge reiner Pikrinsäure ergiebt.

Es handelt sich hier also um eine Art von gemeinsamem Sulfieren und Nitrieren. Weit genauer hat dann nicht viel später Köhler[2] dieses untersucht und folgendes gefunden, was sich seinerseits vielleicht wieder beim Nitrieren auf Oxysäuren, wie Salicylsäure u. s. w., und andere Phenolabkömmlinge übertragen läfst, wenn auch bei den alsdann zu erwartenden Produkten die Isomerieverhältnisse andere sein müssen, da hier im Ausgangsmaterial bereits zwei Stellen am Ringe besetzt sind.

Im Phenol lassen sich bei Gegenwart von überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure (oder anderen Kondensationsmitteln) drei Wasserstoffatome nach einander durch Sulfo- und Nitrogruppen ersetzen. Man erhält auf diese Weise quantitativ o-Nitrophenol-p-sulfosäure sowie p-Nitrophenol-o-sulfosäure,

---

[1] *D. R.-P.* 51321. — [2] *D. R.-P.* 67074.

OH, NO_2, SO_3H und OH, SO_3H, NO_2

Dinitrophenol-o- und p-sulfosäure,

OH, NO_2, SO_3H, NO_2 und OH, NO_2, NO_2, SO_3H

und Nitrophenoldisulfosäure. Geht man von der o-Phenolsulfosäure aus, so bekommt man infolge teilweiser Umlagerung der Sulfogruppe Gemische von Nitroverbindungen der o- und p-Phenolsulfosäure.

Die Darstellung dieser Körper erläutert er durch Vorschriften folgender Art:

100 Teile Phenol werden durch Erwärmen in 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 80° in Phenolsulfosäure übergeführt. Hierauf wird diese nacheinander in Nitro- und Dinitrophenolsulfosäure umgewandelt, indem man zur Darstellung der letzteren in die anfangs gekühlte Lösung 192 Teile 2 Mol.) trockenen gepulverten Chilisalpeter in kleinen Portionen einträgt. Hierbei läfst man die Temperatur allmählich bis 100° steigen. Wenn alles gelöst ist, wird langsam auf 140° erhitzt. Jetzt verdünnt man mit Wasser und giebt zu der heifsen Lösung Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion. Durch Filtrieren wird die Lösung des Calciumsalzes der Sulfosäure vom Gips getrennt, eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Dinitrophenolsulfosäure ausscheidet.

Zur Darstellung von Pikrinsäure

OH, NO_2, NO_2, NO_2

werden 100 Teile Phenol, welche auf die angegebene Art in Dinitrophenolsulfosäure übergeführt sind, mit 320 Teilen Wasser verdünnt, und in die noch 80—90° heifse Lösung werden 148 Teile Chilisalpeter eingetragen. Alsdann wird ca. 2 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man die Schwefelsäure von der Pikrinsäure und dem ausgeschiedenen Natriumbisulfat, und entfernt letzteres durch Auslaugen mit Wasser. Auch hier wird also durch das nachträgliche Erwärmen die Sulfogruppe gleich wieder abgespalten. Hier gelangt somit Salpetersäure in statu nascendi in Gegenwart von Wasser, sozusagen verdünnte Salpetersäure in statu nascendi, zur Anwendung.

Derartiges gleichzeitiges Sulfieren und Nitrieren ist nun durchaus nicht

nur auf das Phenol beschränkt, sondern SCHRAUBE und ROMIG[1] kamen zur Chlornitrotoluolsulfosäure

CH_3, Cl, SO_3H, NO_2 (Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, Cl und SO_3H in den Nachbarstellungen, NO_2 unten),

indem sie 100 Gewichtsteile m-Chlortoluol unter Kühlung durch Eiswasser in 300 Teile Schwefelsäure von 23 % Anhydridgehalt eintrugen, wobei die Temperatur der entstandenen Lösung nicht über 10° stieg. Sobald das Chlortoluol eingelaufen war, wurde auf 50° erwärmt, bis eine Probe der Lösung sich klar in Wasser löste. Nachdem nun wieder abgekühlt war, liefen 75,4 Teile Salpetersäure (spez. Gew. 1,442), gemischt mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure, bei 20—25° zu. Nach weiterem 24stündigen Rühren wurde die gelb gefärbte, durch teilweise Krystallisation der gebildeten Nitrochlortoluolsulfosäure dick gewordene Lösung in Eiswasser eingetragen, die erhaltene Lösung mit Bariumkarbonat neutralisiert und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Bariumsalz der m-Chlor-p-nitrotoluolsulfosäure krystallisiert je nach Konzentration der Lösung in schwach gelbbraun gefärbten Blättchen oder Nadeln. Zur Reinigung wurde es mehrfach aus heifsem Wasser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisiert.

Zum o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd — die Darstellung der Paraverbindung nach ERDMANN haben wir bereits kennen gelernt — kommt man nach EICHENGRÜN und EINHORN[2] so, dafs man in eine gut gekühlte Lösung von 11 g Salpeter in 200 g Schwefelsäure mittels eines kapillaren Hebers tropfenweise 15 g m-Chlorbenzaldehyd unter fortwährendem Rühren einfliefsen läfst. Am besten hält man die Temperatur des Nitriergemisches unter 0°. Einige Stunden nach beendeter Reaktion giefst man auf Eis, wodurch der gebildete o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd krystallinisch ausgeschieden wird.

Löst man Oxazobenzolsulfosäure[3] in Schwefelsäure von 66° B., trägt in die Lösung unter gutem Rühren bei 10—20° Kalisalpeter ein, setzt das Rühren noch zwei Stunden fort und giefst alsdann in Wasser, so scheidet sich in quantitativer Ausbeute die Nitrooxazobenzolsulfosäure aus.

Nach BAEYER[4] löst man 1 Teil Oxindol in nicht zu grofsen Mengen in 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und fügt die berechnete Menge fein zerriebenen Salpeters in kleinen Portionen der im Kältegemisch abgekühlten Flüssigkeit hinzu, giefst die Flüssigkeit auf Eis, worauf sich Nitrooxindol krystallinisch ausscheidet.

Die Anwendung von Bariumnitrat statt Kaliumnitrat finden wir in folgendem Patente[5] beschrieben, welches zur Nitrierung von Sulfosalicylsäure vorschlägt, 118 Teile dieser Säure in 90—100 Teilen Wasser zu lösen, und hierzu 27,5 Teile konzentrierte Schwefelsäure zu geben. Zu dieser Flüssigkeit läfst man ganz allmählich unter Umrühren eine auf 40—50° erwärmte Lösung von 71 Teilen Bariumnitrat in 450 Teile Wasser zufliefsen. Nach 30stün-

[1] *B.* 26. 579. — [2] *Ann.* 262. 136. — [3] *D. R.-P.* 61571 und *B.* 26. 1875.
[4] *B.* 12. 1313. — [5] *D. R.-P.* 15117.

digem Stehen der Mischung an einem warmen Ort wird vom Bariumsulfat abfiltriert. Durch Zugabe von Chlorbariumlösung zum Filtrat scheidet man sodann die Nitrosulfosalicylsäure in Form ihres sehr schwer löslichen Bariumsalzes ab. Die freie Säure ist im Wasser so leicht löslich, daſs sie nur schwer krystallisiert. Hier gelangt also ebenfalls verdünnte Salpetersäure sozusagen in statu nascendi zur Anwendung.

Seitz[1] kam zu einer Dinitroverbindung des β-Naphtochinaldins, als er das trockene salpetersaure Salz der Base in konzentrierte Schwefelsäure eintrug. Sie war von denjenigen verschieden, welche er durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf die freie Base erhielt. Ausführliches über das Nitrieren von Amidobasen in Form ihrer salpetersauren Salze hören wir auf Seite 763.

Salpetrige Säure.

Die nitrierende Wirkung der salpetrigen Säure kann nur darauf beruhen, daſs ein Teil der salpetrigen Säure auf einen anderen Teil oxydierend einwirkt und ihn in Salpetersäure überführt, etwa der Gleichung entsprechend,

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Mit ihrer Hilfe hat man auch in Äther gelöste Körper in Schüttelapparaten zu nitrieren versucht, wie wir weiterhin finden.

Vielleicht werden die Resultate weit besser, und wird die Methode dadurch weit allgemeinerer Anwendung fähig, wenn man dem einen Teil der salpetrigen Säure die Mühe abnimmt, den anderen zu oxydieren, indem man z. B. in Gegenwart von Arsensäure (siehe Seite 692) arbeitet. Die Methode an sich bietet ja das besondere, daſs man mit ihrer Hilfe Salpetersäure in statu nascendi — in anderem Sinne, als wenn man sie aus ihren Salzen mit Schwefelsäure freimacht — zur Einwirkung gelangen lassen kann.

Wenn die Darstellung der Mononitroalizarin-α- und β-monosulfosäure z. B. dadurch gelingt, daſs man die zugehörigen Sulfosäuren in Schwefelsäure löst, und Nitriersäure zuflieſsen läſst, so verläuft die Nitrierung beider Säuren[2] doch bedeutend glatter, wenn man salpetrige Säure, sei es als freie Säure sei es in Form ihrer Salze, im letzteren Falle bei Gegenwart einer freien Säure, an Stelle der Salpetersäure zur Anwendung bringt.

Man löst z. B. 50 Teile des sauren Natriumsalzes der Alizarin-β-monosulfosäure unter gelindem Erwärmen in 100 Teilen Wasser, giebt zu der Lösung 200 Teile Eisessig und in die auf 40° abgekühlte Mischung unter fortwährendem Umrühren 25 Teile Natriumnitrit.

Die Nitrierung geht sofort vor sich und die Masse wird mit dem Fortschreiten derselben immer dicker, die Farbe immer dunkler. Sie ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe in Wasser auf Zusatz von Natronlauge keine klare Lösung mehr giebt, sondern einen tiefbraunroten Niederschlag, welcher das neutrale Natriumsalz der Mononitroalizarin-β-monosulfosäure ist, liefert. Das Nitriergemisch wird zur Isolierung der Nitroverbindung in Wasser gegossen und ausgesalzen.

---

[1] *B.* 22. 257. — [2] *D. R.-P.* 50708.

Sehr ausführlich sind wir durch DENINGER[1] über die besondere Brauchbarkeit der salpetrigen Säure zum Nitrieren der Salicylsäure unterrichtet.

Er teilt in der Beziehung mit, dafs durch Nitrieren von Salicylsäure mit Salpetersäure vorwiegend die asymmetrische Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 228^0 neben geringen Mengen der isomeren Säure vom Schmelzpunkt 144^0 erhalten werden. Sein Verfahren, welches in der Verwendung der salpetrigen Säure besteht, liefert aber je nach den Bedingungen die eine oder andere Säure ohne nennenswerte Beimengung von Isomeren und mit bedeutend besseren Ausbeuten. Auch für Paraoxybenzoesäure ist es nach ihm vorzuziehen, da die betreffende Nitrosäure $C_6H_3\left\langle\begin{array}{ll}COOH & (1)\\ NO_2 & (3)\\ OH & (4)\end{array}\right.$ in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, während beim Nitrieren mit Salpetersäure bei geringerer Ausbeute auch leicht Dinitrosäure entsteht.

Zur Darstellung der α m-Nitrosalicylsäure $C_6H_3\left\langle\begin{array}{ll}COOH & (1)\\ OH & (2)\\ NO_2 & (5)\end{array}\right.$ werden 100 g Salicylsäure mit 130 g Natriumnitrit und 150 g Wasser verrührt, und hierzu langsam 1,2 Liter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,52, welche nicht über 15^0 warm sein darf, gegeben. Während des Eintragens rührt man tüchtig. Nach ca. 4 Stunden wird auf 50^0 erwärmt, dann noch einige Stunden stehen gelassen, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, worauf man auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man die Krystalle ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser hat man 85 g Nitrosäure.

Zur Darstellung von v m-Salicylsäure $C_6H_3\left\langle\begin{array}{ll}COOH & (1)\\ OH & (2)\\ NO_2 & (3)\end{array}\right.$ werden 100 g Salicylsäure mit 170 g Natriumnitrit und 150 g Wasser gemischt. Hierzu giebt man rasch 1 Teil Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,52 von 60^0. Wegen der überaus heftigen Reaktion mufs man ein entsprechend grofses Gefäfs nehmen. Ist die Masse hierauf noch nicht rot geworden, so setzt man sofort noch ca. 100 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 zu. Die Reaktion mufs sehr rasch und unter einem guten Zug ausgeführt werden. Steigt die Temperatur nicht sehr rasch, so erhält man gröfsere Mengen der α-Nitrosäure. Es ist deshalb gut, das Gefäfs auf ein kochendes Wasserbad zu setzen, ehe man die Schwefelsäure zufügt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, im Wasser gelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht, um das entstandene o-Nitrophenol zu verjagen. Ausbeute 70—80 g an Nitrosäure.

Zur Darstellung der m-Nitro-p-oxybenzoesäure $C_6H_3\left\langle\begin{array}{ll}COOH & (1)\\ NO_2 & (3)\\ OH & (4)\end{array}\right.$ werden 100 g p-Oxybenzoesäure mit 200 g Nitrit und 200 g Wasser gemischt. Hierzu giebt man einen Liter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,52) von ca. 40^0 und erhitzt langsam auf dem Wasserbade. Da die Parastelle schon besetzt ist, ist die Entstehung einer isomeren Säure nicht zu fürchten. Man kann deshalb zum Freimachen der salpetrigen Säure auch kalte Schwefelsäure nehmen und einen Tag stehen lassen ohne zu erwärmen. Die Ausbeute beträgt nach zweimaligem Umkrystallisieren des Abgeschiedenen aus Wasser 120 statt der möglichen 132$^0/_0$ der angewandten Oxybenzoesäure.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 42. 550.

Goldschmidt[1] nitrierte Pyren in der Hoffnung, Isomere der bekannten Nitroprodukte zu erhalten, so, dafs er den in Äther gelösten reinen Kohlenwasserstoff über eine mäfsig konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit schichtete und aus einem Tropftrichter langsam sehr verdünnte Schwefelsäure einfliefsen liefs. Er erhielt aber nur bereits bekanntes Dinitropyren neben wenig Monoverbindung.

Fittica[2] nitrierte, um zur vierten (!) Nitrobenzoesäure zu kommen, seine Benzoesäure so, dafs er 1 Mol. derselben in wasser- und alkoholfreiem Äther löste und die mit 1 Mol. Äthylnitrat vermischte Lösung in konzentrierte, nicht rauchende Schwefelsäure eintröpfeln liefs. Hinsichtlich seiner vierten Nitrobenzoesäure zeigte sich dann bekanntlich, dafs er irgend ein ungereinigtes Gemisch von Nitrobenzoesäuren für rein und No. 4 erklärt hatte. Es bildete sich auch viel Nitrobenzoesäureester u. s. w. Auf dieselbe Art nitrierte er Benzaldehyd.

Auf das Äthylnitrat als Nitrierungsmittel kommen wir noch bei den Amiden zurück.

Nitrieren mit Dämpfen von Salpetersäuranhydrid. (?)

Schliefslich ist noch als ein Nitrierverfahren von ziemlich allgemeiner Brauchbarkeit die Methode anzuführen, den zu nitrierenden Körper in Eisessig zu lösen und in die Lösung die beim Erhitzen von Bleinitrat entstehenden Dämpfe einzuleiten.

So erhielt Hübner[3] die 5-Nitrosalicylsäure

$$\text{Benzolring mit } COOH \text{ (1)},\ OH \text{ (2)},\ NO_2$$

fast ausschliefslich, als er in eine kalt gesättigte Lösung von Salicylsäure in Eisessig die Dämpfe, welche getrocknetes Bleinitrat beim Erhitzen liefert,

$$Pb<^{O.NO_2}_{O.NO_2} = PbO + O<^{NO_2}_{NO_2},$$

(die nach ihm hauptsächlich Salpetersäureanhydrid sein sollen), leitete, so lange sie noch absorbiert wurden. Die Umsetzung soll dabei folgender Art verlaufen:

$$O<^{NO_2}_{NO_2} + C_6H_4<^{OH}_{COOH} = NO_2.OH + C_6H_3\begin{cases} NO_2 & (5) \\ COOH & (1) \\ OH & (2) \end{cases}.$$

Nitrieren durch Oxydation von Nitrosokörpern.

Ein weiteres Allgemeinverfahren zur Gewinnung von Nitrokörpern ist die Oxydation von Nitrosokörpern, weil sie ebenfalls Nitrokörper liefern mufs.

---

[1] *M. Ch.* 2. 580. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 17. 189. — [3] *Ann.* 195. 7.

So behandelte SCHRAUBE[1] Nitrosodimethylanilin mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium und mit einer solchen von Kaliumpermanganat

$$C_6H_4{<}^{NO}_{N(CH_3)_2} + O = C_6H_4{<}^{NO_2}_{N(CH_3)_2}.$$

Auf beide Arten kam er zum Nitrodimethylanilin, welches er aus den Lösungen mit Äther extrahierte. Da das Nitrodimethylanilin sich nur schwer mit Äther ausschütteln läfst, empfiehlt WURSTER,[2] der die Methode mit Kaliumpermanganat wiederholte, die Masse auf dem Wasserbade zur Trockne zu bringen und hernach mit Benzol auszuziehen.

Nitrieren von Aminbasen.

Das Nitrieren von Aminbasen ist, wie im vorangehenden häufig erwähnt werden mufste, direkt nicht möglich, weil die Salpetersäure neben einer etwaigen nitrierenden Wirkung zugleich die Amidogruppen oxydiert, man also auf dem Wege gar nicht ohne weiteres zu Nitroamiden kommen kann.

So hat sich denn für die Nitrierung der Amide zuerst das jetzt bereits auf Körper aller Art übertragene Verfahren ausgebildet, statt von ihnen selbst von ihnen nahestehenden Derivaten auszugehen, in denen das eine oder auch beide Wasserstoffatome der Amidogruppe durch geeignete Reste irgend welcher Art vertreten sind. Dieses ermöglicht alsdann die Nitrierung, indem die so veränderten Amidogruppen nunmehr der Oxydationswirkung der Salpetersäure widerstehen.

a) in Gegenwart eines Überschusses von Schwefelsäure.

Am bequemsten, aber hinsichtlich des Erfolges durchaus nicht am befriedigendsten, gestaltet sich das Nitrieren jener Amide, bei denen schon die Anwendung eines sehr grofsen Überschusses von Schwefelsäure die Amidgruppen vor der Oxydation genügend schützt. Die Amide kommen hier also einfach als sehr stark schwefelsaure Salze zur Verwendung. Bisher scheint nicht untersucht zu sein, ob der Schutz in manchen dieser Fälle ausreicht, wenn das Amid nur in Gegenwart von so viel Schwefelsäure nitriert wird, dafs es als saures schwefelsaures Salz in der Lösung vorhanden ist. Anwendung niedriger Temperatur mufs natürlich mithelfen, die Oxydationswirkung der Salpetersäure hintanzuhalten.

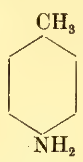
Gut ist es, wie NÖLTING und STOECKLIN[3] angegeben haben, der Lösung der Basen in Schwefelsäure etwas Harnstoff zur Zerstörung von etwa während der Reaktion sich bildender salpetriger Säure zuzusetzen. Er verbessert die Ausbeuten, und die Produkte sind reiner, denn jede Spur salpetrige Säure mufs doch hier Veranlassung zur Entstehung von Diazokörpern geben. In vielen Fällen mag es gut sein, zur stark schwefelsauren Lösung als Nitrierungsmittel nicht Salpetersäure oder salpetersaures Kalium, sondern **salpetersaures Äthyl** (Äthylnitrat) zu setzen. Ein Beispiel für dessen Verwendung finden wir Seite 758 und 769.

---

[1] *B.* 8. 620. — [2] *B.* 12. 529. — [3] *B.* 24. 566.

Die Nitrierung in schwefelsaurer Lösung pflegt hauptsächlich Metaverbindungen zu liefern, während aus acetylierten oder benzoylierten Produkten eher Ortho- und Paraverbindungen erhältlich sind. Nach Nölting und Collin[1] sollte man beim Nitrieren von Aminen in Gegenwart von viel Schwefelsäure sogar ausschliefslich Metaderivate erhalten. Spätere Erfahrungen lehrten jedoch, dafs sich bei diesem Verfahren wohl stets viel von der Metaverbindung, aber nicht immer diese ausschliefslich bildet.

Wird Paratoluidin



in 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure nitriert, so erhält man zwei Nitrotoluidine, eines vom Schmelzpunkt 114°, das andere vom Schmelzpunkt 78°; erhöht man aber die Menge der Schwefelsäure auf das 15—20fache und mehr, so entsteht nur das letztere vom Schmelzpunkt 78°

CH_3
NO_2 ,
NH_2

in welchem die Nitro- zur Amidogruppe in der Metastellung steht.

Man löst dazu 100 g Paratoluidin[2] in 2000 g Schwefelsäure von 66° B., kühlt diese Lösung, welche sich in einem dickwandigen Filtrierstutzen befindet, in einer Mischung von Eis und Kochsalz bis unter 0° ab, und läfst nun langsam aus dem Scheidetrichter unter stetigem Umrühren eine Lösung von 75 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) in 300 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) einfliefsen. Die Temperatur darf dabei höchstens einige Grade über 0° steigen, und je niedriger sie gehalten wird, um so reiner fällt das Produkt aus. Nach dem Einfliefsen aller Säure läfst man einige Zeit stehen und giefst dann langsam in 5—6 Liter mit Eis gekühltes Wasser, wobei das Gemisch sich nicht über 25° erwärmen soll. Nach der Filtration von einigen Verunreinigungen verdünnt man auf 15—20 Liter und sättigt nun die Flüssigkeit mit trockener Soda, indem man Sorge trägt, die Temperatur wiederum so niedrig wie möglich zu halten. Natronlauge statt Soda veranlafst eine zu bedeutende Wärmeentwickelung. Den entstandenen Niederschlag bringt man auf ein Tuchfilter und prefst ihn ab. Aus 100 g Toluidin werden so wenigstens 100 g einmal aus Alkohol umkrystallisiertes Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 78° erhalten.

Nach Täuber[3] trägt man 28,2 g ($^1/_{10}$ Mol.) reines Benzidinsulfat

NH_2 — — NH_2

[1] *B.* 17. 561. — [2] *B.* 17. 263. — [3] *B.* 23. 795.

unter Umrühren in 300 g destillierte Schwefelsäure ein. Tritt keine vollständige Lösung ein, so führt man dieselbe durch Erwärmen auf 50—60° herbei und kühlt dann die klare Lösung wieder auf 10—20° ab. Weiter darf die Abkühlung nicht getrieben werden, da dann wieder Benzidinsulfat ausgeschieden wird, das sich der Reaktion entziehen würde. Nun trägt man langsam bei obiger Temperatur 20,2 g ($^2/_{10}$ Mol.) Kalisalpeter ein und rührt nach beendetem Eintragen noch einige Stunden um. Man giefst dann die Reaktionsmasse in die dreifache Menge Wasser, filtriert von dem ausgeschiedenen gelbbraunen Niederschlage, welcher bei gut geleiteter Reaktion nur gering sein darf, ab und übersättigt das Filtrat mit Soda oder Ammoniak. Den abfiltrierten bräunlichgelben Niederschlag löst man in heifser verdünnter Salzsäure, kocht die Lösung mit Tierkohle und fällt dann wieder die Nitrobase mit Ammoniak. Die so gewonnene Base, das m-Dinitrobenzidin

$$NH_2\langle\ \ \rangle-\langle\ \ \rangle NH_2 ,$$
$$\quad NO_2 \quad NO_2$$

wird getrocknet und wiederholt aus Alkohol krystallisiert. Erst erhält man nur undeutlich krystallinische Ausscheidungen, später erscheinen gelbe Blätter, deren Schmelzpunkt bei 214° liegt und durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr verändert wird.

Wendet man bei der Nitrierung des Benzidins in der beschriebenen Weise nur die Hälfte Kalisalpeter an, so scheidet sich aus dem verdünnten Reaktionsprodukt beim Erkalten ein krystallisiertes Salz aus. Dieses in sehr guter Ausbeute entstehende Salz ist das schwefelsaure Mononitrobenzidin

$$NH_2\langle\ \ \rangle-\langle\ \ \rangle NH_2 ,$$
$$NO_2$$

welches ebenfalls durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser unter Anwendung von Tierkohle rein erhalten wird.

Unter dem Schutze der Schwefelsäure kann man selbst Leukobasen, die an Amidogruppen sehr reich sind, nitrieren. Löst man nämlich 10 kg Sulfat des Tetramidoditolylphenylmethans[1]

$$\begin{matrix} H \\ & C & \begin{matrix} C_6H_2 \langle \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \\ C_6H_2 \langle \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

in der fünffachen Menge Schwefelsäure von 66° B. auf, und versetzt bei 5—15° mit 4,6 kg Nitriersäure, bestehend aus einer Mischung von 2 Teilen Schwefelsäure von 66° B. und 1 Teil Salpetersäure von 44° B., so wird die Leukobase in ein Mononitroprodukt übergeführt. Aus der mit Wasser verdünnten Reaktionsmasse fällt man die Nitroleukobase, das Nitrotetramido-

---

[1] *D. R-P.* 45298.

ditolylmethan, durch Sodalösung und reinigt sie durch Auflösen in verdünnten Säuren, Filtrieren und erneutes Ausfällen der Lösungen mit Alkalien.

Auch manche Sulfosäuren des β-Naphtylamins können in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure nitriert werden. So trägt IMMERHEISER[1] 22,3 kg Naphtylaminsulfosäure in 220 kg konzentrierte Schwefelsäure ein und setzt unter Kühlung eine Mischung von 11,2 kg Salpetersäure (spez. Gew. 1,47 bis 1,51) und 45 kg konzentrierte Schwefelsäure zu. Nach 12 Stunden wird in Wasser gegossen, wodurch die Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure ausfällt, die man am besten in Form ihres gut krystallisierenden Ammoniumsalzes reinigt.

Wir begegnen der Nitrierung von Amidoderivaten in Gegenwart eines grofsen Überschusses von Schwefelsäure noch weiterhin beim Guanidin, beim Amidobenzylidenanilin und beim Dimethylamidobenzaldehyd.

Der grofse Einflufs von Nachbargruppen zeigt sich auch auf diesem Gebiete. So kommen wir jetzt zu einem Fall, bei dem die Amidogruppe neben einer Hydroxylgruppe völlig durch Salpetersäure zerstört wird, ihr aber bei dieser Art des Nitrierens widersteht, wenn neben ihr aufser dem Hydroxyl noch eine Karboxylgruppe sich am Ring befindet.

p-Amidophenol wird nämlich durch wässerige Salpetersäure mit grofser Leichtigkeit zu Chinon oxydiert, ohne dafs Nitrierung stattfindet, auch Abänderung der Bedingungen führt nicht zum Ziele. Dagegen wird die Orthokarbonsäure des Amidophenols, das ist die Paraamidosalicylsäure, durch Salpeterschwefelsäure quantitativ in ein Nitroderivat übergeführt. Die Konstitution dieser Säure ist:

NH_2

HOOC ⟨Benzolring⟩ NO_2 .

OH

Dazu verfährt man folgender Art.[2] Man löst 77 kg freie Amidooxybenzoesäure in 350 kg 66 grädiger Schwefelsäure, kühlt die Mischung auf 0—5°, und trägt langsam und unter guter Kühlung 110 kg einer 30% HNO_3 enthaltenden Salpeterschwefelsäure ein. Nachdem alle Salpetersäure eingelaufen ist, läfst man die Temperatur innerhalb einer halben Stunde auf 15° steigen, und verdünnt dann rasch mit Eis. Hierbei scheidet sich die Nitrosäure nahezu vollständig aus, während etwa unveränderte Amidosäure als Sulfat gelöst bleibt. Sie wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Diese Amidonitrooxybenzoesäure schmilzt bei 240° unter Zersetzung.

Auch bei dieser Art des Nitrierens kann in Rücksicht auf die zerstörende Kraft der Schwefelsäure bei höherer Temperatur, da die Säure vor der Nitrierung des Körpers im sich anschliefsenden Falle erst seine Sulfierung bewirken soll, die Schutzwirkung der Borsäure herangezogen werden, ohne das spätere Nitrieren zu hindern.

Die Diamidoanthrachinone lassen sich z. B. leicht in Sulfosäuren überführen, welche aber wenig brauchbare Farbstoffe sind, jedoch durch Nitrieren

---

[1] *D. R.-P.* 57023. — [2] *D. R.-P.* 85989.

in wertvolle Farbstoffe übergehen, die auch zugleich ihrerseits Ausgangsmaterial für weitere Farbstoffe sein können. Für das spätere Nitrieren werden dazu 10 kg 1,5-Diamidoanthrachinon[1] mit 10 kg entwässerter Borsäure gemischt und in 200 kg Schwefelsäuremonohydrat eingetragen. Zu dieser Schmelze werden 200 kg Oleum von 40 % SO_3-Gehalt gegeben, worauf die Mischung so lange auf etwa 115° erwärmt wird, bis eine Probe in Wasser völlig löslich ist. Die erkaltete Schmelze wird unter guter Kühlung und stetem Umrühren mit 6,5 kg wasserfreier Salpeterschwefelsäure von 85 % HNO_3-Gehalt — die also wohl aus einem Gemisch stärkster Salpetersäure mit der entsprechenden Menge rauchender Schwefelsäure besteht — versetzt, wobei die Temperatur unter + 10° gehalten wird. Nach etwa zwölfstündigem weiteren Rühren bei gewöhnlicher Temperatur wird das Produkt in Eiswasser gegossen, und der entstandene Nitrokörper mit Chlorkalium oder Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ganz entsprechend verhalten sich die 1, 3- und 1, 8-Diamidoanthrachinonsulfosäuren.

b) Verwendung der Nitrate von Amidoverbindungen zum Nitrieren.

Wir gehen nun zur Gewinnung nitrierter Amidoverbindungen aus ihren salpetersauren Salzen über, die ebenso auf aromatische wie aliphatische Körper anwendbar ist. Die Aufklärung des theoretischen Zusammenhanges dieser Nitriermethode, die sie erst allgemein anwendbar gemacht hat, verdanken wir Bamberger.[2] Bei seinen Versuchen über die Oxydation des Diazobenzols war er auf eine Verbindung gestofsen, die er anfangs Diazobenzolsäure nannte

$$C_6H_5-N=N.OH + O = C_6H_5-N=N.OOH.$$

Die weitere Untersuchung des Körpers lehrte aber, dafs ihm nicht diese Konstitution zukommt, sondern dafs er Phenylnitramin $C_6H_5-NH.NO_2$ ist. Das Phenylnitramin ist also das vierte mögliche Nitroanilin, nämlich das, in welchem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt ist. Es ist gegen Mineralsäuren[3] sehr empfindlich, und lagert sich beim Kochen mit ihnen zu Nitroanilin um, und zwar entsteht in überwiegender Menge Orthonitroanilin neben wenig Paranitroanilin.

$$C_4H_4\left\langle\begin{matrix}C-H\\C-N<^{H}_{NO_2}\end{matrix}\right. = C_4H_4\left\langle\begin{matrix}C-NH_2\\C-NO_2\end{matrix}\right. .$$

In der Fortsetzung seiner Untersuchung fand er, dafs das Salpetersäureanhydrid[4] ein allgemein anwendbares Mittel ist, um aromatische Basen in der Amidogruppe zu nitrieren, um zu den von ihm anfangs „Diazosäuren“ genannten Verbindungen zu kommen, fand also diesen Ersatz für das ursprüngliche Oxydationsverfahren der Diazoverbindungen.

$$2.(C_6H_5-NH_2) + N_2O_5 = 2(C_6H_5-NH-NO_2) + H_2O.$$

---

[1] *D. R.-P.* 108873. — [2] *B.* 26. 477. — [3] *B.* 26. 490. — [4] *B.* 27. 584.

Doch wird dieser Nitrierprozeſs von verschiedenen Nebenreaktionen begleitet, und erhält man auſser dem Hauptprodukt zahlreiche Nebenprodukte, weshalb wir nicht näher auf ihn eingehen. Die weitere Beschäftigung mit dem Gegenstande führte ihn dann zur Erkenntnis, daſs die Nitrierung der Amidokörper überhaupt in zwei Phasen verläuft, deren erste der Eintritt der Nitrogruppe in die Seitenkette, deren zweite der Transport des Substituenten in den Kern ist. Den Beweis hierfür führte er dadurch, daſs er zeigte, daſs die Nitrate der Amine durch wasserentziehende Mittel in Diazosäuren überführbar sind, welche letzteren er dann zu Nitrokörpern umlagerte. Als Mittel für diese Anhydrisierung diente ihm Essigsäureanhydrid. Danach verläuft die Anhydrisierung der Nitrate aromatischer Amine ganz entsprechend der Anhydrisierung ihrer Acetate

$$\underset{\text{Anilinacetat}}{C_6H_5—NH\,H—HO\,OC—CH_3} = \underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5—NH—OC—CH_3} + H_2O$$

$$\underset{\text{Anilinnitrat}}{C_6H_5—NH\,H—HO\,—NO_2} = \underset{\text{Nitranilid}}{C_6H_5—NH—NO_2} + H_2O\,.$$

Im ersten Falle entstehen Acetamine, im letzteren Nitramine. Während aber das Acyl der ersteren seinen Platz aus der Seitenkette gar nicht oder doch nur schwer in den Benzolkern verlegt, erleiden sämtliche von Bamberger[1] untersuchten Diazosäuren unter der Einwirkung von Mineralsäuren die entsprechende Isomerisation zu nitrierten Basen mit gröſster Leichtigkeit. Auf diese Weise hat er einen neuen und bisweilen bequemen Weg zur Darstellung nitrierter aromatischer Basen von ziemlich sicher vorauszusagender Stellung der Substituenten eröffnet.

Die gleiche Reaktion ist nun auch in der Fettreihe ausführbar. So hat Bamberger[2] auf diesem Wege Nitrodimethylamin $N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\NO_2\end{cases}$ aus Dimethylaminnitrat dargestellt. Hier ist aber die Nitrierung mit der Nitraminbildung beendet, und Umlagerung kann nicht eintreten.

$$(CH_3)_2NH.HO.NO_2 = H_2O + (CH_3)_2.N.NO_2.$$

10 g Dimethylaminnitrat, welche sorgsam getrocknet waren, wurden bei Zimmertemperatur der Einwirkung von 20 g Essigsäureanhydrid unter häufigem Umschütteln überlassen. Das Salz geht allmählich unter Entwickelung geringer Mengen salpetriger Säure in Lösung. Nach der dazu erforderlichen Zeit wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit etwas weniger als der notwendigen Menge Natronlauge und zum Schluſs mit Soda neutralisiert. Nach kurzem Stehen entzieht man der Lösung das Dimethylnitramin durch oft wiederholtes Ausäthern. Es hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in prächtig weiſsen, centimeterlangen, glänzenden Nadeln, welche in einer öligen, wohl groſsenteils aus Nitrosodimethylamin bestehenden Mutterlauge eingebettet sind. Auf Thon getrocknet und zweimal aus Äther umkrystallisiert, zeigen sie den konstanten Schmelzpunkt 57°, genau übereinstimmend mit den Angaben Franchimonts,[4] welcher dieselbe Substanz

---

[1] *B.* 28. 401. — [2] *B.* 28. 537.
[4] *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 2. 343.

dargestellt hat, indem er Dimethylacetamid $(CH_3)_2.N.C_2H_3O$ mit stärkster Salpetersäure behandelte.

Ebenso führte er die Reaktion mit dem Nitrat des Piperidins durch, und kam von ihm aus zum Nitropiperidin.

$$\begin{array}{c} H_2 \\ C \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ N \\ | \\ H{-}HO{-}NO_2 \end{array} = \begin{array}{c} H_2 \\ C \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ N \\ | \\ NO_2 \end{array} + H_2O.$$

Also auch an gesättigten Ringen finden keine Umlagerungen statt, sondern die Reaktion bleibt beim Nitramin stehen.

Die Reaktion verläuft jedoch nicht lediglich im Sinne dieser Gleichung, denn neben Nitropiperidin bildet sich auch Nitrosopiperidin. Vermutlich entsteht durch die Massenwirkung des reichlich angewendeten Essigsäureanhydrids Salpetersäureanhydrid oder Salpetersäure, welche in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerfallen und auf diese Weise nitrosierend wirken. Die Bildung nitroser Gase ist thatsächlich zu konstatieren.

10 g sorgfältig getrocknetes, fein pulverisiertes Piperidinnitrat wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Das Salz geht rasch in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkel und entwickelt salpetrige Dämpfe, welche durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier nachweisbar sind. Bei fortgesetztem Erwärmen wird die Gasentwickelung stürmisch und es tritt starke Selbsterwärmung ein. Um dies zu vermeiden, ist die äufsere Wärmezufuhr sofort abzustellen, wenn sich die ersten Gasblasen bemerkbar machen. Nachdem die Lösung etwa eine halbe Stunde sich selbst überlassen ist, wird sie abermals bis zu beginnender Gasentwickelung erwärmt und diese Operation so oft wiederholt, bis bei erneutem Anwärmen keine Reaktion mehr sichtbar ist.

Die erkaltete Flüssigkeit wird erst mit Natronlauge, dann mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt und nach etwa einstündigem Stehen mit Äther extrahiert, welcher das reichlich abgeschiedene, gelbe Öl aufnimmt. Der zur Entfernung geringer Mengen unveränderten Piperidins mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelte und mit Chlorcalcium getrocknete Extrakt hinterläfst nach dem Abdestillieren des Äthers ein Gemisch von Nitroso- und Nitropiperidin, welches nach verschiedenen vergeblichen Versuchen zu trennen gelang, indem durch die eisgekühlte ätherische Lösung so lange einen Strom getrockneten Salzsäuregases geleitet wurde, bis kein Niederschlag mehr entstand. Er hatte sich nämlich zuvor überzeugt, dafs Nitrosopiperidin unter diesen Umständen fast vollständig als Chlorhydrat gefällt wird, während Nitropiperidin unverändert in der Lösung verbleibt.

Das weifse krystallinische Salz, welches auf diese Weise aus dem Reaktionsprodukt abgeschieden war, wurde mittels sodahaltigen Wassers zersetzt und das sofort sich absondernde Nitrosopiperidin durch Ausäthern u. s. w. isoliert. Es siedete bei 215° (721 mm) — genau übereinstimmend mit einem in üblicher Weise zum Vergleich hergestellten Präparat.

Die vom salzsauren Nitrosopiperidin abfiltrierte Lösung wurde, nachdem die gelöste Salzsäure mittels eines Luftstroms wieder entfernt war, mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und vom Äther befreit. Das rückständige, gelbe Öl siedete bei 235,5° (724 mm); genau ebenso unter Anwendung des gleichen Thermometers ein nach Franchimonts Angaben auf dem Umwege über den Piperylharnstoff hergestelltes Präparat von Nitropiperidin.

Nachdem Bamberger so diesen Nitrierprozefs von Amidokörpern, ausgehend von ihrem Nitrat, vollständig aufgeklärt hat, ist er eine zuverlässige Nitriermethode geworden. Es wäre aber geradezu wunderbar, wenn nicht manche schon vor ihm das salpetersaure Salz von Aminen mit wasserentziehenden Mitteln behandelt haben sollten, und so mehr zufällig auf diesem Wege zu nitrierten Amidokörpern gekommen wären. Wir wollen in der Beziehung folgendes mitteilen.

Bereits nach Levinsteins[1] Mitteilungen, die etwa 15 Jahre älter sind, sollte man durch Verwendung salpetersaurer Aminbasen für Nitrierungszwecke, das sonst notwendige Acetylieren, Benzoylieren u. s. w. ihrer Amidogruppe ersparen können. Wie er schon damals beobachtete, findet, wenn man die salpetersauren Salze der Basen in stark abgekühlte Schwefelsäure einträgt, eine glatte Umsetzung in die Nitrobasen statt,

$$C_6H_5.NH_2.HNO_3 = C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{NH_2} + H_2O,$$

und zwar giebt er an, dafs hierbei fast ausschliefslich Metanitroverbindungen gebildet werden, was aber nach den sich an sein Verfahren anschliefsenden weiteren Mitteilungen nicht richtig ist. Er führte die Reaktion folgender Art aus:

10 kg Anilinnitrat werden möglichst fein gepulvert und in sehr kleinen Portionen in 40 kg auf -5^0 abgekühlte Schwefelsäure eingetragen. Es soll gut gerührt werden, und die Temperatur darf nicht über $+5^0$ steigen. Die Lösung wird in 400 Liter Wasser gegossen und vorsichtig mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, geprefst und in Salzsäure gelöst, worauf aus der genügend eingeengten Lösung das Chlorhydrat des Nitroanilins auskrystallisiert. In gleicher Weise hat er Toluidin, α- und β-Naphtylamin nitriert.

Auch alkylierte Amine sind in Form ihrer salpetersauren Salze zu Nitrierungszwecken verwendbar. So sollen 10 Teile Tetramethyldiamidotriphenylmethan[2] und 3 Teile mit etwas Wasser verdünnte Salpetersäure von 65 % HNO_3 bei Wasserbadtemperatur eingetrocknet werden. Das erhaltene salpetersaure Salz wird nach und nach in 5 Teile konzentrierter gekühlter Schwefelsäure eingetragen. Damit ist die Nitrierung der Leukobase beendet,

$$\begin{matrix}H \\ C_6H_5\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_4.N{<}{}^{CH_3}_{CH_3} \\ C_6H_4.N{<}{}^{CH_3}_{CH_3}\end{matrix} + HNO_3 = \begin{matrix}H \\ C_6H_4.NO_2\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_4.N{<}{}^{CH_3}_{CH_3} \\ C_6H_4.N{<}{}^{CH_3}_{CH_3}\end{matrix} + H_2O,$$

und das Tetramethyldiamidoparanitrotriphenylmethan kann aus der Lösung durch Neutralisieren der Schwefelsäure mit einem Alkali erhalten werden.

---

[1] *D. R.-P.* 30889. — [2] *D. R.-P.* 17082.

Da aber die Theorie des Prozesses noch fast 20 Jahre nach seiner ersten Anwendung unerklärt blieb, blieb dieses Verfahren ein durchaus beschränktes, namentlich konnte seine Übertragbarkeit auf aliphatische Amine wohl in einzelnen Fällen konstatiert, aber nicht als Allgemeinreaktion erkannt werden. Das sehen wir z. B. aus den Äufserungen Friedländers und Szymanskis,[1] die wir hier folgen lassen, zumal sie trotz ihrer Kürze die Quintessenz dessen umfassen, was man 1892 vom Nitrieren aromatischer Basen wufste.

Das Nitrieren aromatischer Basen liefert, sagen sie, sehr verschiedene Resultate hinsichtlich der Bildung isomerer Nitroprodukte je nach den Bedingungen, unter denen man die Einwirkung der Salpetersäure auf sie vor sich gehen läfst. Während aus den Acetylverbindungen vorwiegend Para- (und Ortho-) Derivate erhalten werden, tritt die Nitrogruppe beim Nitrieren der freien Basen in viel überschüssiger Schwefelsäure wesentlich in die Metastellung zur Amidogruppe. Dasselbe Resultat soll nach einem Patent von J. Levinstein erhalten werden, wenn man die trockenen Nitrate von Anilin, Toluidin und Naphtylamin bei niedriger Temperatur in konzentrierte Schwefelsäure einträgt. Wir fanden indes, dafs bei Anwendung von Anilin sich durchaus nicht fast ausschliefslich m-Nitranilin bildet, sondern daneben beträchtliche Mengen der Paraverbindung entstehen. α-Naphtylamin lieferte nur sehr wenig Nitroverbindung neben grofsen Mengen Harz; dagegen teilte man uns von anderer Seite, die sich mit der technischen Verwendung der Reaktion befafst, mit, dafs bei Verarbeitung von β-Naphtylamin nach dieser Methode bessere Resultate erhalten werden, und wir haben dann den Verlauf dieser Nitrierung näher untersucht.

Von den bisher bekannten vier Nitronaphtylaminen wurden die Ortho- und Paraverbindung des α-Naphtylamins (2, 1- und 4, 1-Nitronaphtylamin) durch Nitrieren von Acet-α-naphtalid erhalten. Acet-β-naphtalid liefert unter denselben Bedingungen wesentlich 1, 2-Nitronaphtylamin, während das vierte 1, 5-Nitronaphtylamin durch partielle Reduktion des 1, 5-Dinitronaphtalins dargestellt wurde. Wir haben nun gefunden, dafs beim Eintragen von β-Naphtylaminnitrat in konzentrierte Schwefelsäure sich wesentlich zwei neue Nitronaphtylamine bilden, deren Konstitution sich durch Überführung in die entsprechenden Dichlornaphtaline leicht feststellen liefs. Auch hier tritt die Nitrogruppe nicht nach den Angaben von Levinstein in die Metastellung zur Amidogruppe; die beiden Nitronaphtylamine sind vielmehr als 2, 5- und 2, 8-Derivate aufzufassen:

NH_2 NO_2 (2,5) — NO_2 NH_2 (2,8).

Aus Wasser krystallisiertes β-Naphtylaminnitrat wurde von ihnen bei ca. 100^0 sorgfältig getrocknet (bei höherer Temperatur tritt leicht Verbrennung ein), durch Verreiben und Sieben in ein möglichst feines Pulver verwandelt und allmählich in die zehnfache Menge stark abgekühlter konzentrierter

---

[1] *B.* 25. 2076; siehe auch *B.* 27. 761.

Schwefelsäure eingetragen. Die Menge der beim Nitrieren angewandten Schwefelsäure (10 Teile) läſst sich ohne Nachteil für die Ausbeute auf fast die Hälfte vermindern, wenn man die durch den Nitrierprozeſs verursachte Verdünnung durch Zusatz entsprechender Mengen rauchender Schwefelsäure von Zeit zu Zeit kompensiert. Man sorgt durch gutes Rühren für eine möglichst schnelle und gleichmäſsige Verteilung und hält durch eine Kältemischung die Temperatur der Schwefelsäure möglichst niedrig, jedenfalls unter $+5^0$. Nachdem sich alles Nitrat zu einer braungelben Flüssigkeit gelöst hat, wird dieselbe in die 6—8fache Menge Wasser gegossen und die heiſse Lösung durch Filtration oder Abschöpfen von etwas schwarzem Harz befreit. Die Menge desselben ist um so gröſser, je höher die Temperatur während des Nitrierens stieg. So wurden beispielsweise bei einer Operation, die zwischen -22^0 und -12^0 ausgeführt wurde, nur $10\,^0/_0$ Harz (in Bezug auf das angewandte Nitrat) erhalten, zwischen -11^0 und $+2^0$ schon $18\,^0/_0$, zwischen -5^0 und $+6^0$ $26\,^0/_0$, zwischen -7^0 und $+10^0$ $31\,^0/_0$, und beim Nitrieren zwischen 0 und 11^0 $42\,^0/_0$. Die genauen Angaben über den Temperatureinfluſs sind jedenfalls von allgemeinem Interesse für Nitrierungen aller Art, ihm entspricht also die Ausbeute an Nitroprodukten, welche sich als Sulfate beim Erkalten der verdünnten Nitrierflüssigkeit zum gröſsten Teil als bräunlich gelbe krystallinische Masse abscheiden. Aus der sauren Mutterlauge lassen sich durch Neutralisieren noch geringere Mengen unreiner Produkte gewinnen.

Aus dem so erhaltenen Sulfatgemenge werden die Nitrobasen durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Schmelzen auf dem Wasserbade und Erstarrenlassen von Wasser befreit. Die Menge derselben beträgt durchschnittlich $60\,^0/_0$ der Theorie. Jedenfalls wird sich die Überführung des Naphtylaminnitrats in Nitronaphtylamin unter Verwendung von Essigsäureanhydrid nach Bamberger weit bequemer gestalten. Was aber nur der Versuch entscheiden kann, ist, ob die gleichen oder isomere Nitroprodukte entstehen.

Wie man vor Bamberger schon die salpetersauren Salze einzelner aromatischen Amine mit wasserentziehenden Mitteln behandelt hat, liegt es auch hinsichtlich aliphatischer Amine, aber immer führte man die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure durch. So kamen Lachmann und Thiele[1] mit ihrer Hilfe vom Harnstoffnitrat zum Nitroharnstoff. Ebenso verwandelten sie Urethan $CO{<}^{NH_2}_{O.C_2H_5}$ mittels der berechneten Menge Salpeter und konzentrierter Schwefelsäure in Nitrourethan, auch Guanidin war schon so nitriert worden. Doch die Methode muſste auf solche Amine beschränkt bleiben, die die Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure ertragen, und ist nun bei deren Ersatz durch Essigsäureanhydrid einer weit gröſseren Ausdehnung fähig.

Hinsichtlich der sich jetzt anschlieſsenden Methoden der Nitrierung des Guanidins und Urethans wird man zweifelhaft sein können, ob sie als Nitrierungen aufzufassen sind, die dadurch zu stande kommen, daſs dem als

---

[1] *B.* 27. 1519.

intermediär gebildet anzunehmenden salpetersauren Guanidin und Urethan ein Molekül Wasser entzogen wird, oder ob hier, wie bei den bereits besprochenen aromatischen Aminen der grofse Überschufs an Schwefelsäure dasjenige ist, was ihre Amidogruppe vor der Oxydation durch die Salpetersäure schützt.

1 kg rhodanwasserstoffsaures Guanidin[1] wird in 1 Liter konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei es sich unter stürmischer Reaktion und starker Erhitzung löst. Der auf ca. 60° abgekühlten Lösung setzt man 850 ccm rauchende Schwefelsäure zu und läfst auf Zimmertemperatur erkalten, worauf man unter Umrühren 650 ccm Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. eingiefst. Die Masse wird in 13 Liter Wasser eingetragen, wobei das Nitroguanidin sich sofort in Nadeln ausscheidet, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden.

Thiele und Lachmann[2] haben dann für diesen Nitrierprozefs an Stelle der Salpetersäure oder des Salpeters das Äthylnitrat empfohlen. Sie fanden seine Verwendung besonders bei der Nitrierung solcher Säureamide, die entweder kein Salz mit Salpetersäure bilden, oder deren salpetersaure Salze nicht leicht zu erhalten sind, vorteilhaft. Zwar kann man auch Salpeter brauchen, aber er mufs langsam eingetragen werden, er löst sich nämlich schwer und unvollständig in der Schwefelsäure auf und die Ausbeuten sind bedeutend geringer. Das Äthylnitrat wird auf einmal zugegeben, es löst sich nicht zu rasch und nicht zu langsam, die Ausbeuten sind gut und man braucht gar nicht aufzupassen. Man arbeitet mit der berechneten Menge. Die Anwendung eines Überschusses hat keine Verbesserung der Ausbeute zur Folge.

Zur Darstellung von Nitrourethan hielten sie 500 ccm gekühlte konzentrierte reine Schwefelsäure, da schon Spuren von salpetriger Säure die Ausbeuten stark herabdrücken, mit einem Wittschen Rührer in Bewegung, und trugen darin 100 g gepulvertes Urethan $NH_2.COO.C_2H_5$ ein. Nachdem sich alles gelöst hat, und die Temperatur unter 0° gesunken ist, läfst man 110 g Äthylnitrat auf einmal zufliefsen. Die Kühlung mufs so reguliert werden, dafs die Temperatur innerhalb zehn Minuten unter —5° fällt, und während der ganzen Operation darunter erhalten wird; je tiefer die Temperatur, desto besser. 45 Minuten nach Eintragen des Äthylnitrats giefst man die Säure unter gutem Umrühren auf $1^1/_2$—2 kg Eis und schüttelt viermal mit je $^1/_2$ Liter Äther aus. Die getrocknete ätherische Lösung wird auf 3—4 Liter verdünnt und durch einen trockenen Ammoniakstrom das Nitrourethan als Ammoniumsalz gefällt, welches abgesaugt und auf Thontellern getrocknet wird. Ausbeute 90—100 g. Die ätherische Mutterlauge enthält noch 10 bis 15 g Urethan, ein weiteres Quantum läfst sich der sauren wässerigen Lauge durch anhaltendes Ausäthern entziehen. Um aus dem Ammoniumsalz das freie Nitrourethan zu erhalten, übergiefst man es am besten direkt im Scheidetrichter mit etwas Wasser und einem geringen Überschufs verdünnter Schwefelsäure und äthert einigemal aus. Die Ätherlösung wird getrocknet, und auf dem Wasserbade vorsichtig abdestilliert. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu festem Nitrourethan $NO_2.NH.COO.C_2H_5$. Giefst man ihn vor dem Erstarren in Ligroin, so erhält man die Substanz in Blättchen.

[1] *D. R.-P.* 59241. — [2] *Ann.* 288. 287.

Nitrieren acylierter, benzenylierter u. s. w. sowie alkylierter Amidoderivate.

Nunmehr gehen wir zum Nitrieren acylierter Amine über, und hier zeigt sich, dafs der Einflufs der acylierenden Gruppen, namentlich was die Ausbeute an Stellungsisomeren anlangt, von ausschlaggebendster Bedeutung ist. **Beim Acylieren von Aminen für Zwecke der Nitrierung handelt es sich also nicht nur um das Festlegen von Wasserstoffatomen der Amidgruppe an sich, sondern ebenso um die Auswahl des Acyls als solchen.** Unsere Kenntnisse in der Beziehung stecken noch ganz in den Kinderschuhen, und würde nicht die Darstellung des Orthonitroanilins ein grofses technisches Interesse geboten haben, so würden wir in der Beziehung überhaupt kaum etwas näheres wissen. Wie sich Amine, deren beide Wasserstoffatome acyliert sind, wofür wir ja Methoden kennen lernten (siehe Seite 242), beim Nitrieren verhalten, scheint bisher nicht untersucht zu sein.

An das Acylieren soll sich das „Benzenylieren“ u. s. w. schliefsen. Auffallend bleibt es bei diesen Methoden, dafs die Nitrogruppe fast immer in den Amidkörper und nicht ins Acyl geht. Beim Acetyl u. s. w. ist das natürlich nicht merkwürdig, wohl aber bei dem Benzoyl-, Benzenyl-, Purpurinrest u. s. w.

Doch ist dieses reine Erfahrungssache, und das Gebiet noch nicht gerade viel durchforscht. Benzoyliert man eine aliphatische Amidoverbindung, z. B. Amidoessigsäure, stellt also Hippursäure, das ist doch Benzoylamidoessigsäure, $CH_2.N{<}^{H}_{C_7H_5O}.COOH$, dar, so läfst sich diese durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in Nitrobenzoylamidoessigsäure überführen. Hier ist also die Nitrogruppe in den Benzoylrest gegangen. Nitriert man aber Benzanilid $C_6H_5.N{<}^{H}_{C_7H_5O}$, so geht, man mag arbeiten, wie man will, der Nitrorest ins Anilin und nicht ins Benzoyl. Ebenso verhalten sich mit Purpurin gekuppelte Amide (siehe Seite 778). Führt man in die Amidoessigsäure statt des Benzoyl- den Benzolsulfonylrest ein, so gelingt das Nitrieren dieses Restes aber überhaupt nicht. Gefunden hat dieses Ihrfeld, der durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Glykokoll in Gegenwart von Kalihydrat die Benzolsulfoamidoessigsäure, $HO.CO—CH_2—NH—SO_2.C_6H_5$, dargestellt hat. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht aus ihr überhaupt keine Nitrosäure, sondern die Nitrosoverbindung, $HO.CO—CH_2—N.(NO)—SO_2.C_6H_5$, welche bei 142° schmilzt. Die Nitrosäure (meta) wurde durch Einwirkung von Nitrobenzolsulfochlorid auf Glykokoll erhalten, war somit nur auf einem Umwege darstellbar. Wir sehen also, dafs das wirklich noch ein sehr dunkles Gebiet ist.

An die acylierten Amide reihen wir dann Nitrierungen von alkylierten Aminen, deren Nitrierung als solche oft genug auszuführen ist, wenn man auch nur selten hernach das Alkyl wegen seiner festeren Bindung wird abspalten wollen.

Hübner[1] erhielt durch Nitrieren von Benzanilid in folgender Art gröfsere Mengen von Orthonitroanilin. In 100 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45

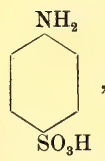
[1] *Ann.* 208. 292.

bei 14° trug er nach und nach 10 g pulverisiertes Benzanilid ein und goſs das Gemisch sofort in das 12—14 fache Volumen kalten Wassers. Es fiel ein Gemisch von Benzortho- und Benzparanitranilid (Benzmeta- bildet sich kaum) aus, welches durch Kochen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Natronlauge in die Nitroaniline und benzoesaures Salz zerlegt und durch Destillation im Dampfstrome getrennt wurde.

Zum Paranitroanilin kamen Nölting und Collin,[1] als sie 1 kg Acetanilid in 4 kg Schwefelsäure von 66° B. lösten, und in diese Lösung ein Gemisch von 590 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,478), die mit 1200 g Schwefelsäure verdünnt war, einlaufen lieſsen. Während der ganzen Operation stand das Gefäſs in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Wegen der Schwerlöslichkeit des Acetanilids in der kalten Schwefelsäure war es vorher in möglichst wenig heiſsem Eisessig gelöst und das erkaltete Magma alsdann in sie eingetragen worden. Durch Eingieſsen in Wasser, nachdem das Nitrierungsgemisch einige Zeit gestanden, fiel das Nitroacetanilid in einer Ausbeute von über 95 % aus. Durch Verseifen mit Salzsäure lieferte es schlieſslich Paranitroanilin. In den Mutterlaugen findet sich ein wenig Orthonitroanilin.

So schien Orthonitroanilin auf direktem Wege in gröſseren Mengen nicht gewinnbar. Auf einem geeigneten Umwege suchten Nietzki und Lerch allmählich zu ihm zu kommen. Nietzki und Benckiser[2] hatten früher gezeigt, daſs sich einerseits durch Acetylieren der Sulfanilsäure, andererseits durch Sulfonieren des Acetanilids eine Parasulfosäure des letzteren Körpers erhalten läſst, welche durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure leicht in Orthonitranilinparasulfosäure übergeführt werden kann.

Daſs Anilin beim Sulfieren die Parasulfosäure, die Sulfanilsäure genannt wird,



liefert, ist lange bekannt. Da nun die Parastelle besetzt ist, kann die Nitrogruppe, wenn man diese Sulfosäure nitriert, nur in die Ortho- oder Metastellung zur Amidogruppe gehen, und, wie fast immer in derartigen Fällen, geht sie auch hier in die Orthostellung zur Amidogruppe.

Für die Darstellung der o-Nitranilinsulfosäure wurde schlieſslich folgende Methode am besten gefunden. 1 Teil Acetanilid wurde mit 3 Teilen rauchender Schwefelsäure von 18—20 % Anhydridgehalt bis zur völligen Alkalilöslichkeit auf dem Wasserbade behandelt, alsdann wurden noch 2 Teile gewöhnlicher Schwefelsäure hinzugegeben und allmählich die berechnete Salpetersäuremenge, welche vorher mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt war, eingetropft. Während letzterer Operation wurde das Produkt mittels einer Kältemischung stets auf dem Nullpunkt, oder doch nur wenig darüber, gehalten. Gieſst man die Masse auf wenig Eis, so erstarrt, beim Einhalten obiger Bedingungen und bei Anwendung eines völlig reinen Acetanilids, die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben Nadeln.

---

[1] *B.* 17. 262. — [2] *B.* 18. 294.

$$C_6H_5 \cdot NH.OC{-}CH_3 + HNO_3 + H_2SO_4 = C_6H_3(NH.OC{-}CH_3)(NO_2)(SO_3H) + 2H_2O.$$

Es zeigte sich, dafs die Acetylgruppe schon durch das blofse Mischen mit Wasser vollständig abgespalten wurde. Die durch Absaugen gewonnene freie Sulfosäure ist äufserst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, in verdünnter Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure. Sie konnte durch Einleiten von Salzsäuregas aus der wässerigen Lösung abgeschieden und dadurch von anhaftender Schwefelsäure befreit werden.

Um nun von der Sulfosäure aus zum Orthonitroanilin zu kommen,

$$C_6H_3(NH_2)(NO_2)(SO_3H) + H_2O = C_6H_3(NH_2)(NO_2)(H) + H_2SO_4,$$

mufste 1 Teil der Sulfosäure mit 10 Teilen konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,2 im Einschlufsrohr auf 170—180° erhitzt werden.

Das war im Jahre 1889, nachdem schon viele Jahre über die Aufgabe einer leichten Gewinnung von Orthonitranilin gearbeitet war, die beste Darstellungsmethode für dasselbe, obgleich auch hier die Anwendung von Einschlufsröhren die Darstellung jedes irgendwie gröfseren Quantums von ihm zu einer höchst unerfreulichen Aufgabe machen mufste. Wülfing[1] wies dann bald noch besonders darauf hin, dafs diese Methode ein sehr genaues Innehalten der gegebenen Vorschrift verlangt. Die Verwendung eines nicht völlig reinen Acetanilids, Temperatursteigerungen beim Eintragen des Anilids in die rauchende Schwefelsäure, Nitrieren der Acetsulfanilsäure bei Temperaturen über 0° beeinträchtigen den glatten Verlauf des Verfahrens wesentlich und verhindern beim Zusammenbringen der Reaktionsmasse mit Eis die Ausscheidung der o-Nitrosulfanilsäure. Die Gründe dafür liegen in der leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe, sowohl aus dem Acetanilid beim Eintragen in die rauchende Schwefelsäure, als auch aus der Acetylsulfanilsäure durch das beim Nitrieren entstehende Wasser.

Er hat dann die bei dem technischen Interesse am o-Nitroanilin gewifs wertvolle Beobachtung gemacht, dafs man weit besser thut, statt des Acetanilids das Oxanilid als Ausgangsprodukt für die Darstellung des o-Nitranilins anzuwenden. Das Oxanilid wird zunächst in die Disulfosäure und diese durch Behandeln mit Salpetersäure in die Dinitrooxaniliddisulfosäure übergeführt, und schliefslich durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Nitranilin, Oxalsäure und Schwefelsäure gespalten. Man kommt zum Oxanilid

$$\begin{array}{l} CO.OH.H_2N.C_6H_5 \\ | \\ CO.OH.H_2N.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO.HN.C_6H_5 \\ | \\ CO.HN.C_6H_5 \end{array} + 2H_2O$$

---

[1] *D. R.-P.* 65212.

durch Erhitzen von oxalsaurem Anilin. Dieses bewirkt man nach PERKIN[1] am besten so, daſs man es einige Minuten mit rohem, unter 200° siedendem Kresol kocht. Oxanilid sowie dessen Derivate zeichnen sich vor dem Acetanilid durch eine viel gröſsere Stabilität gegen Säuren aus. Acetanilid spaltet sich bereits beim Kochen mit Salzsäure im offenen Gefäſs. Dagegen wurde nach einstündigem Erhitzen von Oxanilid mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 170° fast die ganze Menge desselben unverändert zurückgewonnen. Doch ist die Beständigkeit der Dinitrooxaniliddisulfosäure hernach wegen der in ihr weiter eingeführten Säuregruppen nicht so groſs, daſs nicht auch die Abspaltung des Oxalsäurerestes mittels Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gelänge.

Die Anwendung von Oxanilid gestattet demnach ein schnelleres und weniger umständliches Arbeiten. Kühlung wird gespart, auch ist für die Sulfierung nicht rauchende Säure nötig, es genügt solche von 66° B., und schlieſslich läſst sich die Dinitrooxaniliddisulfosäure aussalzen, während die o-Nitrosulfanilsäure aus der Reaktionsmasse mit Eis nur sehr unvollkommen ausfällt, und selbst mit Chlorkalium nur teilweise ausgesalzen werden kann, daher zur Trennung von der groſsen Menge Schwefelsäure die Abscheidung der letzteren als Gips erfordert.

Nach älteren Angaben[2] sollte beim Erhitzen von Oxanilid mit konzentrierter Schwefelsäure Zersetzung eintreten, wobei Sulfanilsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd entstehen. Die ersten den Zerfall des Oxanilids anzeigenden Gasblasen beobachtet man bei etwa 120°, während bei 140° die Gasentwickelung lebhaft wird. Schon die Entstehung der Sulfanilsäure bei so niedriger Temperatur beweist, daſs die Sulfierung des Oxanilids der Zersetzung vorangehen muſs, da Anilin erst bei ca. 180° sulfiert wird. Die Darstellung der Oxaniliddisulfosäure $\begin{array}{l} CO.HN.C_6H_4.SO_3H \\ | \\ CO.HN.C_6H_4.SO_3H \end{array}$ läſst sich denn auch bei Wasserbadtemperatur mit groſser Leichtigkeit ohne bemerkbare Zersetzung vornehmen. Die Sulfosäure ist in Wasser leicht löslich und wird bereits durch wenig Kochsalz in weiſsen Flocken als Natriumsalz ausgeschieden. Dieses ist namentlich bei Anwesenheit geringer Mengen Kochsalz ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Ätzalkalien, und unlöslich in kohlensaurem Alkali. Krystallisiert konnte es nicht erhalten werden, dagegen zerfällt das feuchte Produkt bei längerem Stehen oder schneller beim Erwärmen in kleine krystallinische Aggregate.

Durch Nitrieren der Oxaniliddisulfosäure mit 2 Mol. Salpetersäure erhält man glatt die Dinitrooxaniliddisulfosäure

H CO—CO H
N N
O_2N NO_2
S_3OH SO_3H

[1] *J. Ch.* 61. 459. — [2] BEILSTEIN II. 2. 298.

Dieselbe ist im Wasser ziemlich löslich und wird durch Kochsalz in gelben Flocken ausgeschieden. Fügt man zu der gelben wässerigen Lösung dieser Säure kohlensaures Alkali, so ändert sie ihre Färbung nicht oder doch nur unbedeutend. Dagegen erhält man auf Zusatz von Ätzalkalien eine tiefe Rotfärbung. Die Konstitution der Dinitrooxaniliddisulfosäure ergiebt sich aus ihrem Spaltungsprodukt, dem o-Nitranilin.

Demnach gestaltet sich die Gewinnung des o-Nitranilins folgendermaſsen: Zur Darstellung der Oxaniliddisulfosäure werden in etwa 144 kg Schwefelsäure von 66° B. 24 kg fein gemahlenes Oxanilid eingerührt. Erwärmung findet hierbei nicht statt. Das Gemisch wird auf Wasserbadtemperatur erhitzt, und sobald eine Probe sich in Wasser klar löst, ist die Sulfierung beendet. (Zur etwaigen Darstellung des disulfosauren Natriums löst man das Sulfierungsprodukt in Wasser auf und fällt mit Kochsalz.) Die Dinitrooxaniliddisulfosäure erhält man, wenn zu der auf 40—50° abgekühlten Sulfierungsmasse 17 kg Salpetersäure vom spez. Gew. 1,44 für sich, oder besser mit der gleichen Menge Schwefelsäure gemischt, allmählich zugegeben werden. Nach einigem Stehen löst man in Wasser, fällt mit Kochsalz, filtriert ab und preſst den Niederschlag aus.

Zur Darstellung des o-Nitranilins wurde auch hier anfangs das Preſsgut mit etwa 180 Liter Wasser und 72 kg Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 verrührt und während 4—5 Stunden in Autoklaven auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde alkalisch gemacht, wobei ein reichlicher gelber Niederschlag von o-Nitranilin ausfiel.

Die schlieſsliche Wiederabspaltung des Oxalsäurerestes und der Sulfogruppen unter Druck, die die Annehmlichkeit des Verfahrens anfangs sehr beeinträchtigte, hat Wülfing dann bald[1] durch Abspaltung dieser beiden Reste mittels Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[2] im offenen Gefäſs ersetzt. Dazu wird die Dinitrooxaniliddisulfosäure aus der Nitrierflüssigkeit, in der sie sich gebildet hat, nicht erst isoliert, sondern diese Masse wird mit so viel Wasser versetzt, daſs das Gemisch hernach bei 120—150° kocht. Nach anfänglicher Gasentwickelung infolge der Zerstörung des Oxalylrestes findet allmählich ruhiges Sieden statt. Man kocht am Rückfluſskühler je nach der höheren oder niedrigeren Temperatur etwa 2—4 Stunden lang, läſst in so viel Wasser flieſsen, daſs eine filtrierte Probe trotz weiteren Wasserzusatzes auch nach längerem Stehen klar bleibt, und filtriert dann das in gelbbraunen Flocken ausgeschiedene Nitranilin nach einiger Zeit ab. Die Ausbeute beträgt etwa 75% der theoretischen, auf rohes Oxanilid gerechnet.

Hier vollzieht sich also die Darstellung des Orthonitranilins vollständig in offenen Gefäſsen, ohne Isolierung irgend welcher Zwischenprodukte, wobei die Temperatur nicht höher zu steigern nötig ist, als sie der ursprünglich zum Sulfieren und hernach im mit Wasser verdünnten Zustande zum Wiederabspalten der Oxalyl- und Sulfogruppen benutzten Schwefelsäure nach dieser Verdünnung eigentümlich ist. Die Anwendung von Salzsäure fällt überhaupt fort, und auch das Nitriergemisch ist ein möglichst billiges.

Mit dem Nitrieren und nachherigem Abspalten von Sulfogruppen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kann man sogar noch den gleichzeitigen

---

[1] *D. R.-P.* 66060. — [2] *B.* 25. 985.

Ersatz der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe über den nicht erst als solchen isolierten Diazokörper hinweg verbinden.

So verfährt man zur Gewinnung von Binitronaphtolmonosulfosäure[1] $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\SO_3H\\(NO_2)_2\end{cases}$ aus α-Naphtylamintrisulfosäure $C_{10}H_4<\begin{matrix}NH_2\\(SO_3H)_3\end{matrix}$ so, dafs man 10 kg α-naphtylamintrisulfosaures Calcium 3—4 kg salpetrigsaures Natrium und 6 kg salpetersaures Natrium in 30 Liter Wasser kochend löst, und dann eine ebenfalls kochende Mischung von 8 kg konzentrierter Schwefelsäure und 8 kg Wasser hinzugiefst. Sobald die unter Rotgelbfärbung entstehende starke Stickstoffentwickelung aufgehört hat, wird mit Kaliumkarbonat neutralisiert. Es entsteht ein dicker gelbbrauner Brei von dem im Wasser schwer löslichen Kaliumsalz der Binitronaphtolmonosulfosäure, der umkrystallisiert wird.

Dafs beim Nitrieren acylierter Amide Nitriersäure, wie öfters erwähnt wurde, zu Isomeren derjenigen Nitroprodukte führen kann, welche man mit Salpetersäure erhält, ersehen wir aus folgendem.

Wie Kaiser[2] angegeben hat, entstehen beim Nitrieren von m-Acetamidobenzoesäure

COOH
NH.C_2H_3O

mit konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,54 zwei isomere Nitro-m-acetamidobenzoesäuren, und zwar tritt die Amidogruppe in beiden Fällen in Orthostellung zur Acetamidogruppe

COOH
NO_2
NH.C_2H_3O

COOH
NH.C_2H_3O
NO_2

Später wurde nun gefunden,[3] dafs die Nitrierung überraschenderweise in vollkommen anderem Sinne verläuft, wenn man m-Acetamidobenzoesäure in schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure, die in Schwefelsäure gelöst ist, nitriert. Man erhält dann eine dritte Säure von der Formel

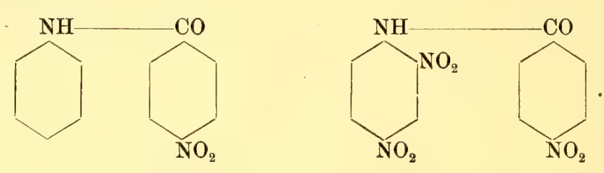
COOH
NO_2
NH.C_2H_3O

Hierzu werden 10 kg m-Acetamidobenzoesäure allmählich in 40 kg Monohydrat eingerührt, wobei Sorge getragen wird, dafs die Temperatur nicht über $+10^0$ steigt. Nachdem alles gelöst ist, kühlt man auf -5^0 ab, und läfst

[1] *D. R.-P.* 22545. — [2] *B.* 18. 2946. — [3] *D. R.-P.* 104495.

bei -5^0 bis 0^0 ein Gemisch von 5,6 kg Salpetersäure von 40^0 B. und 15 kg Monohydrat allmählich zufliefsen. Nachdem alle Nitriersäure eingetragen ist, läfst man die Temperatur bis auf $+10^0$ steigen. Sodann läfst man die hellgelb gefärbte Lösung unter gutem Rühren auf Eis fliefsen, wobei sich die Nitrosäure zunächst als weiche Masse abscheidet, die schnell vollkommen erstarrt und abgesaugt wird.

Dafs beim Acylieren zu nitrierender Körper alle möglichen Acyle Verwendung finden können, ersehen wir weiter aus folgendem. Zur Gewinnung von p-Trinitrobenzanilid trägt man Paranitrobenzanilid, welches man durch längeres Erhitzen von Anilin mit p-Nitrobenzoesäure auf 220^0 erhält, bei $15-20^0$ in die fünffache Menge Schwefelsäuremonohydrat ein, kühlt auf $+5^0$ bis $+10^0$ ab, und nitriert bei dieser Temperatur mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure ($^3/_4$ Gewichtsteile des p-Nitrobenzanilids) und Monohydrat (1,5 Gewichtsteile)



Die Nitriermasse wird unter langsamem Rühren auf Eis gegossen und mit Wasser neutral gewaschen, wodurch man zum p-Trinitrobenzanilid[1] kommt. Seine Spaltung mufs dann Dinitroanilin liefern.

Unter Vermeidung jeder Spur von salpetriger Säure im Nitrierungsgemisch kamen Nietzki und Rösel[2] zum Dinitro-m-toluylendiamin so, dafs sie das Diacetylderivat des m-Toluylendiamins, gemischt mit 20 % Harnstoffnitrat, in die sechsfache Menge mit Schwefelsäure destillierter Salpetersäure allmählich eintrugen und dabei die Reaktionstemperatur stets zwischen $+5^0$ und 10^0 hielten. Sie erhielten auf die Art neben wenig Mononitroverbindung hauptsächlich das gesuchte Dinitrotoluylendiamin.

Nunmehr gehen wir zur Nitrierung von Benzyliden- (u. s. w.) Verbindungen über.

Im Jahre 1892[3] wurde die wichtige Entdeckung gemacht, dafs man sogleich sehr reine und meist einheitliche Nitrobasen erhält, wenn man die Amine, statt sie zu acylieren, lieber mit Benzaldehyd zu Benzylidenverbindungen kondensiert, und sie statt im acylierten in diesem Zustande nitriert.

Die Benzylidenverbindungen, die meist durch einfaches Erwärmen der primären aromatischen Amine mit Benzaldehyd und Trennen der unteren Schicht, welche die Benzylidenverbindung ist, von dem darüber stehenden Wasser in einfacher Weise hergestellt werden können, enthalten den Benzaldehydrest bekanntlich in sehr lockerer Bindung und sind besonders unbeständig gegenüber verdünnten Mineralsäuren. Sie werden daher in der Kälte durch verdünnte Säuren, wie Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure u. s. w.

---

[1] *D. R.-P.* 70862. — [2] *B.* 23. 3216. — [3] *D. R.-P.* 72173.

schon wieder unter Abscheidung des Benzaldehyds und Bildung des entsprechenden Salzes der angewendeten Base zerlegt. Eine solche Zerlegung findet jedoch nicht statt beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, da hier das zur Spaltung der Benzylidenverbindung nötige Wasser fehlt. Auch gegen Schwefelsäure, welche nicht allzu grofse Mengen Wasser enthält, sind die Benzylidenverbindungen noch beständig, denn die Lösungen derselben z. B. in Schwefelsäure von 60° B. riechen noch nicht nach Benzaldehyd. Ferner werden die Benzylidenverbindungen auch durch Essigsäure nicht zerlegt.

Die Nitrierung derselben geht nun überraschend glatt und ohne Harzbildung vor sich. Man kann dabei entweder in der Weise verfahren, dafs man in die Lösung der Benzylidenverbindung in konzentrierter Schwefelsäure die berechnete Menge Salpetersäure oder eines Nitrats oder aber eine Mischung von Salpetersäure (bezw. eines Nitrats) mit Schwefelsäure einträgt. Durch passende Kühlung vermeidet man eine allzu grofse Temperaturerhöhung. Bei der Operation des Nitrierens erleidet die Benzylidenverbindung noch keine Zersetzung, da das durch den Eintritt der Nitrogruppe in den aromatischen Kern frei werdende Wasser sofort von der anwesenden Schwefelsäure gebunden wird.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschieht in der Weise, dafs nach Beendigung der Nitrierung mit Wasser verdünnt wird. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei. Dadurch sind nun sogleich die Bedingungen gegeben, unter denen sich die Benzylidenverbindung in ihre Komponenten spaltet. Durch einen Dampfstrom wird der wieder abgespaltene Benzaldehyd übergetrieben, und so quantitativ wiedergewonnen. Aus der rückständigen Flüssigkeit erhält man durch Verdünnen mit Wasser und eventuell durch Ausfällen mit Alkali die nitrierte Base, und zwar sofort in sehr reiner Form.

18,1 kg Benzylidenanilin z. B. werden in 70 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen, wobei man die Temperatur bis auf 50° steigen läfst. Dann wird abgekühlt und mit einem Gemisch von 10,8 kg Salpetersäure von 40° B. und der gleichen Menge Schwefelsäure zwischen 5 und 10° nitriert.

Nach kurzem Stehen wird die Masse in einem Kessel mit ungefähr dem gleichen Volum Wasser versetzt und aus der heifs gewordenen Flüssigkeit der abgespaltene Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand giebt nach dem Erkalten oder Abkühlen durch Zusatz von Eis beim Verdünnen mit Wasser einen Krystallbrei von p-Nitranilin. Die Ausscheidung wird durch Abstumpfung des gröfseren Teiles der Säure mit Alkali eine vollkommene. Das p-Nitranilin ist völlig rein, und die Ausbeute entspricht über 90% der Theorie.

Als weiteres Beispiel diene die Nitrierung des p-Anisidins $C_6H_4<^{O.CH_3}_{NH_2}$ auf diesem Wege. 12,3 Teile seiner Benzylidenverbindung $C_6H_4<^{O.CH_3}_{NH:CH.C_6H_5}$ werden in 50 Teilen konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 10,1 Teile fein gepulverter Kalisalpeter allmählich eingetragen. Die Temperatur hält man zweckmäfsig unter 15°. Nach kurzem Stehen mischt man mit dem gleichen Volumen Wasser, und treibt den Benzaldehyd mit einem Dampfstrom über. Die rückständige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der das schwer lösliche Sulfat der Nitrobase darstellt. Die daraus isolierte freie Nitrobase $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\O.CH_3\\NH_2\end{cases}$ krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln.

Bisher haben wir im Benzenylrest das Mittel gesehen, um Amidogruppen zu schützen. Das Verhältnis mufs doch aber auch umkehrbar sein, indem man mit einem Amin einen Aldehydrest festlegen kann, in der Absicht, diesen vor der Oxydation durch Salpetersäure zu schützen. Eine praktische Anwendung hiervon ist beim p-Amidobenzaldehyd gemacht.

Man verwandelt nämlich den zu nitrierenden p-Amidobenzaldehyd in p-Amidobenzylidenanilin

$$NH_2-C_6H_4-CHO + H_2N-C_6H_5 = NH_2-C_6H_4-CH{=}N-C_6H_5 + H_2O$$

und löst 19,6 kg des letzteren[1] in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. Die Temperatur kann dabei auf 30—40° steigen, ohne dafs Spaltung der Verbindung erfolgt. In diese Lösung läfst man unter guter Kühlung 50,4 kg Mischsäure von 25% HNO_3-Gehalt einlaufen, wobei die Temperatur möglichst nicht über 5—6° steigen soll. Die dunkelbraune Lösung wird nach vollendeter Nitrierung in Eiswasser eingerührt. Dabei scheidet sich der neue Aldehyd in Flocken in quantitativer Ausbeute aus. Das gelbe Pulver, der Nitroamidobenzaldehyd, kann durch Umlösen in Alkohol oder Aceton in Krystallen erhalten werden. Diese scheinen den Zahlen der Analyse nach eine Anhydroverbindung von ihm zu sein.

Wir hätten das Verfahren schon unter jene bereits besprochene Klasse einreihen können, in welcher der Schutz der Amidogruppe (hier derjenigen des Amidobenzaldehyds) durch einen enormen Überschufs an Schwefelsäure erzielt wird, wir glaubten aber der Übersichtlichkeit halber es erst hier bringen zu sollen.

Wir kommen nun zu jener Beobachtung aus neuester Zeit, auf die wir schon Seite 720 hinwiesen, wonach auch Amine, die mit Purpurin[2]

CO OH
OH
CO OH

gekuppelt sind, beim Nitrieren Körper geben, bei denen die Nitrogruppe in den Amidrest und nicht in den Purpurinrest tritt. Die Darstellung dieser Kondensationsprodukte finden wir Seite 672. Da die Nitrierung in Gegenwart von Schwefelsäure erfolgt, hat es sich auch bei diesem Verfahren als sehr günstig herausgestellt, dem Nitriergemisch Borsäure zuzusetzen. Diese bildet (siehe näheres im Kapitel „Oxydation“ bei Schwefelsäure) mit den Hydroxylgruppen des Purpurins Borsäureester des Purpurins, welche weit widerstandsfähiger als die freien Hydroxylgruppen des Purpurins gegenüber der Nitriersäure sind.

Die Konstitution dieser neuen Produkte wird durch folgende 3 Formeln wiedergegeben, worin R und R_1 Reste irgend eines sulfierten oder nicht sulfierten aromatischen Kohlenwasserstoffs bezeichnen:

---

[1] *D. R.-P.* 89244. — [2] *D. R.-P.* 84509 u. 89862.

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6{<}\begin{matrix}H \\ OH \\ OH \\ N{<}{H \atop RNO_2}\end{matrix} \qquad C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6{<}\begin{matrix}H \\ OH \\ N{<}{H \atop R} \\ N{<}{H \atop R_1NO_2}\end{matrix}$$

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6{<}\begin{matrix}H \\ OH \\ N{<}{H \atop RNO_2} \\ N{<}{H \atop R_1NO_2}\end{matrix}\ .$$

Dafs die Nitrogruppe in die Seitenkette eingetreten ist, geht aus dem Umstande hervor, dafs die neuen Produkte beim Erhitzen mit wasserabgebenden Mitteln, z. B. Schwefelsäure von $70\,^0/_0$, in Purpurin und das entsprechende Nitroamin gespalten werden.

Diese Nitroamine[1] sind dann aber nicht jene aromatischen Nitroamine nach Art des vierten Nitroanilins $C_6H_5.N{<}{H \atop NO_2}$, welches Bamberger entdeckt hat, worüber wir so ausführliches hörten, sondern sie gehören in die altbekannte Klasse der Ortho-, Meta-, Paraderivate. Nehmen wir den einfachsten Fall an, und lassen R = Phenylen C_6H_4 sein, so wird sich das aus dem ersten Kondensationsprodukt

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6{<}\begin{matrix}H \\ OH \\ OH \\ N{<}{H \atop C_6H_4 \cdot NO_2}\end{matrix}$$

abgespaltene Nitramin $C_6H_4{<}{NH_2 \atop NO_2}$ als eines der drei im Ringe nitrierten Nitroaniline repräsentieren. Denken wir uns statt des Phenylens einen weit komplizierteren Rest an das Purpurin in Amidform gekuppelt, so mag aber auch dieser Umweg beim Nitrieren von Amiden von allgemeinem Interesse sein. Jedenfalls eröffnet er neue weite Ausblicke, zumal nicht vorauszusehen ist, zu welchen Isomeren man so zu kommen vermag.

Diese Nitrierung wird, wie schon erwähnt wurde, vorteilhaft in schwefelsaurer Lösung vorgenommen, die Salpetersäure führt man am besten in Form von Nitriersäure zu. Ferner wurde also noch gefunden, dafs die Reaktion erheblich glatter verläuft und zu einheitlicheren Produkten führt, wenn man die Nitrierung in Gegenwart von Borsäure vornimmt. Die neuen Produkte sind wertvolle Farbstoffe.

Die Darstellung des Nitroprodukts der Purpurinmonoanilidsulfosäure gestaltet sich daraufhin, indem man zweckmäfsigerweise Sulfierung und Nitrierung in einer Operation vereinigt, folgender Art. Es werden z. B. 10 kg Purpurinmonoanilid in 100 kg Schwefelsäure von 66^0 B. gelöst, und durch Erwärmen auf $50-60^0$ sulfiert. Hierauf kühlt man auf 15^0 ab, und läfst unter stetem Umrühren 9,5 kg Nitriersäure, welche im Liter 200 g HNO_3 enthält, langsam zufliefsen, indem man Sorge trägt, dafs die Temperatur nicht wesentlich über 20^0 steigt. Nachdem man noch eine Stunde gerührt hat, giefst man in

[1] *D. R.-P.* 103396.

Wasser, wobei sich das neue Produkt (Farbstoff) in braunen Flocken ausscheidet. Es ist schwer löslich in säurehaltigem Wasser, löslich in heifsem Wasser.

Der Farbstoff zeigt nun ein erheblich stärkeres Färbevermögen, ist also weit reiner, wenn bei seiner Darstellung Borsäure mit zur Verwendung gelangt.

Wiederum werden 10 kg Purpurinmonoanilid in 100 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und bei 50—60° sulfiert. Man fügt hierauf 10 kg krystallisierte Borsäure hinzu und kühlt, nachdem sich der Borsäureester gebildet hat, was an dem Umschlag der Farbe nach blau zu erkennen ist, auf 10—15° ab. Alsdann fügt man zwischen 15 und 20° unter gutem Umrühren 9,5 kg Nitriersäure, enthaltend 200 g im Liter (1 Mol. Salpetersäure) hinzu. Nach einstündigem Rühren giefst man in Wasser, wobei sich der Farbstoff mit den angegebenen Eigenschaften ausscheidet. Beim Erhitzen mit 70 prozentiger Schwefelsäure spaltet er sich sehr glatt in Purpurin und o-Nitranilin, indem gleichzeitig die Sulfogruppe mit abgespalten wird. Danach kommt ihm aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Konstitutionsformel zu:

CO OH H NO_2

—N— SO_3H .

CO OH

Wenden wir uns jetzt der Nitrierung alkylierter Amine zu, die mittels Salpetersäure und zum Teil mit salpetriger Säure erfolgen kann.

Mertens[1] kam vom Dimethylanilin zu einem Dinitrodimethylanilin $C_6H_3.(NO_2)_2.N(CH_3)_2$, nachdem er 10 Teile seines Ausgangsmaterials mit 110 Teilen Salpetersäure und 110 Teilen Wasser etwa 6 Stunden sich selbst überlassen hatte.

Groll[2] rührte 200 g Dimethylanilin in 4000 g Schwefelsäure von 66° B. (spez. Gew. 1,84) — spart man bei dieser Methode an ihr, so pflegt viel Material zu verharzen — welche in einer Kältemischung stand, ein und liefs in diese Lösung ein vorher abgekühltes Gemisch von 193 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,37) und 600 g obiger Schwefelsäure tropfenweise einfliefsen, so dafs die Temperatur nicht über + 5° stieg. Nachdem die Mischung dann 4—5 Stunden gestanden, wird sie in 10 Liter Eiswasser gegossen. Paranitrodimethylanilin scheidet sich ab, dessen Menge auf Zugabe von Krystallsoda noch wächst, bis plötzlich die Farbe der Lösung in Rot umschlägt. Jetzt wird filtriert, und auf weiteren Sodazusatz fällt nun zusammen mit Natriumsulfat ein roter Körper aus, der durch Alkohol von diesem getrennt wird. Dieser ist Metanitrodimethylanilin

$N(CH_3)_2$

NO_2 ,

von welchem 160—170 g erhalten werden.

[1] *B.* 10. 995 — [2] *B.* 19. 198.

Nitroderivate aromatischer Aldehyde, welche die Amidogruppe enthalten, sind durch Nitrieren ihrer Muttersubstanzen lange Zeit nicht erhalten worden, wohl weil ihre Herstellung an der leichten Oxydierbarkeit des ganzen Atomkomplexes scheiterte.

Die erste Ausnahme ist im Jahre 1896[1] beobachtet, und zwar beim Nitrieren des p-Dimethylamidobenzaldehyds, welcher zu dem Zweck folgender Art behandelt wird. 14,9 kg Dimethylamidobenzaldehyd werden in 90 kg konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einem Nitriergemisch aus 10 kg Salpetersäure von 40,5° B. und 20 kg konzentrierter Schwefelsäure bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur versetzt. Nachdem alle Salpetersäure zugesetzt ist, wird noch eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Alsdann wird in 1000 Liter Eiswasser gegossen. Hierbei scheidet sich der Nitroaldehyd

$$C_6H_4(N(CH_3)_2)(CHO) + HNO_3 = C_6H_3(N(CH_3)_2)(NO_2)(CHO) + H_2O$$

aus.

Die erste Beobachtung, dafs tertiäre Amine, die aber, wie es nach den gleich wiederzugebenden Versuchen Pinnows den Anschein hat, nicht in der Orthostelle substituiert sein dürfen, durch salpetrige Säure nitriert werden, haben Wurster und Schobig[2] gemacht, indem sie aus p-Bromdimethylanilin Nitrobromdimethylanilin erhielten.

Niementowski[3] fand im Jahre 1888, dafs schon die ersten Tropfen einer Natriumnitritlösung in einer essigsauren Lösung des Tetramethyldiamidotoluols $(1)CH_3-C_6H_3<^{(3)N(CH_3)_2}_{(4)N(CH_3)_2}$ eine gelbe Färbung hervorbringen. Bei weiterem Zusatz des Nitrits wird die Farbe der Flüssigkeit rötlich, dann fängt die Entwickelung von Stickoxyd an und gleichzeitig wird die Flüssigkeit trübe infolge der Ausscheidung eines braungelben Öles, welches bald zu gelben mikroskopischen, in mehreren Schichten übereinander gelagerten Tafeln erstarrt. Wenn das Natriumnitrit keine weitere Trübung mehr hervorbringt, hört man mit dem Zusatz desselben auf, und überläfst die Flüssigkeit bis zur völligen Klärung der Ruhe. Das ausgeschiedene Produkt wird dann auf ein Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, und nach dem Austrocknen aus Petroläther umkrystallisiert. Es erweist sich als Nitrotetramethyldiamidotoluol,

$$CH_3.C_6H_2\begin{cases}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\\NO_2\end{cases}.$$

Er äufserte sich über dieses Ergebnis damals so:

Das Resultat der Analysen war ziemlich unerwartet. Ich hoffte nämlich, dafs bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyldiamidotoluol, analog dem von C. Wurster und E. Schobig bei dem Tetramethyldiamido-

[1] *D. R.-P.* 92010. — [2] *B.* 12. 1816. — [3] *B.* 20. 1890.

benzol beobachteten Vorgang, unter Abspaltung einer Methylgruppe ein Nitrosamin des Trimethyldiamidotoluols entstünde. Dagegen fand hier eine einfache Nitrierung statt; unter Bildung eines Mononitrotetramethyldiamidotoluols.

Nach den sich hier anreihenden Mitteilungen Kochs mufs er aber das Vorhandensein von Nitrosamin in der Mutterlauge übersehen haben.

Koch[1] versetzte die saure gekühlte Lösung des p-Chlordimethylanilins $C_6H_4<^{Cl}_{N<^{CH_3}_{CH_3}}$ mit der berechneten Menge Nitrit, und erhielt eine rotgelbe, trübe Flüssigkeit, welche mit Wasser verdünnt nach einigem Stehen eine reichliche Menge roter Krystalle absetzt, die man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig siedendem Alkohol rein erhält. Sie erweisen sich als Nitrochlordimethylanilin.

Die Entstehung des Nitrokörpers findet ihre Erklärung dadurch, dafs ein Teil des Chlordimethylanilins unangegriffen bleibt; versetzt man nämlich die von den roten Krystallen abfiltrierte saure Flüssigkeit mit überschüssigem Alkali, so erhält man einen Anteil der Base unverändert zurück.

Neben der Nitroverbindung erhielt er auch ein Nitrosamin

$$C_6H_4.Cl.N(CH_3)_2 + NO.OH = C_6H_4.Cl.N<^{NO}_{CH_3} + CH_3.OH$$

in ziemlicher Menge, das sein Entstehen der angegebenen Gleichung verdanken soll.

Wie Pinnow[2] dann im Jahre 1898 nachgewiesen hat, entstehen bei dieser Reaktion Orthoverbindungen, indem es allgemeine Regel ist, dafs die Nitrierung p-substituierter Dialkylaniline mittels salpetriger Säure in der o-Stellung zur Dialkylamidogruppe erfolgt.

[Benzolring: oben $N(CH_3)_2$, unten Cl] liefert mit salpetriger Säure [Benzolring: oben $N(CH_3)_2$, ortho NO_2, unten Cl].

Salpetrige Säure scheint daher nicht nitrierend auf tertiäre Amine zu wirken, wenn die Orthostelle besetzt ist.

Die Verwendung von Salpetersäure zum Nitrieren des Chlordimethylanilins liefert die m-Nitroverbindung. Denn als Pinnow 2,5 g von ihm in 14 ccm konzentrierter Schwefelsäure löste und 1,6 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, die mit 2,2 ccm konzentrierter Schwefelsäure verdünnt waren, unter Kühlung mit Eis und Kochsalz hinzugab, fiel auf Verdünnen mit Wasser und Zugabe von Soda das m-Nitro-p-chlordimethylanilin aus.

[Benzolring: oben $N.(CH_3)_2$, unten Cl] liefert mit Salpetersäure [Benzolring: oben $N.(CH_3)_2$, meta NO_2, unten Cl].

---

[1] *B.* 20. 2459. — [2] *B.* 31. 2982.

Fügt man nach Häusermann und Bauer[1] zur Lösung von 1 Mol.-Gew. Diphenyl-o-toluidin, dessen Darstellung aus Diphenylkalium wir bei den Kaliumsalzen finden, in der 15 fachen Menge Eisessig etwas mehr als 1 Mol.-Gew. in wenig Wasser gelöstes Natriumnitrit, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, aus welchem sich durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol goldglänzende Nädelchen erhalten lassen.

Es hatte sich auch in diesem Falle eine Mononitroverbindung gebildet, neben welcher jedoch auch kleine Mengen höher schmelzender Produkte entstanden waren.

Durch Zugeben von Salpetersäure zu der Lösung des Amins in Eisessig konnte die Mononitroverbindung nicht erhalten werden.

Verhalten der Diazokörper gegen Salpetersäure und salpetrige Säure.

An die Amine reihen wir jetzt das Verhalten der Diazokörper gegenüber Salpetersäure und salpetriger Säure, denn die Gewinnung der Diazokörper aus den Aminen ist doch eine der einfachsten Operationen.

Während ihr Verhalten meist statt zu nitrierten Amiden zu Phenolen führt, ermöglicht aber die Methode Sandmeyers auf diesem Wege an die Stelle der Amidogruppe geradezu die Nitrogruppe zu bringen.

Griess, der Entdecker der Diazokörper, wies im Verlaufe seiner Untersuchungen über diese Körper schon nach, dafs sie beim Erwärmen mit Salpetersäure in zweifach nitrierte Phenole übergehen. Daraus erklärt sich, dafs, wenn man Amide mit überschüssiger Salpetersäure kocht, man Dinitrophenole erhält. Zuerst hat Ballo[2] diese Reaktion beobachtet und bemerkt, dafs sich Naphtylamin mit Salpetersäure von selbst erhitzt und das Endprodukt der Einwirkung Binitronaphtol ist. Er stellte jener Zeit die historisch interessante merkwürdige Gleichung auf:

$$C_{10}H_7.NH_2 + 3NO_3H = C_{10}H_5{<}^{(NO_2)_2}_{OH} + NO_3NH_4 + H_2O.$$

Die Ausbeute des Verfahrens ist speziell bei diesem Körper eine vorzügliche.

Nölting und Wild[3] versuchten dann viel später, ob bei Anwendung von nur 1 Mol. Salpetersäure auf den Diazokörper sich Mononitrophenole bilden würden. Der Erfolg bestätigte ihre Erwartungen. Sie führten das Anilin in folgender Art in Mononitrophenol über. Nachdem 93 g desselben in 150 bis 200 g konzentrierter Schwefelsäure und 2 Liter Wasser gelöst waren, wurden zu der mit Eis gekühlten Lösung 69 g Natriumnitrit gegeben. Einige Zeit später wurden 119 g Salpetersäure von 1,335 spez. Gew. = 63 g HNO_3 hinzulaufen gelassen, und hierauf das Ganze am Rückflufskühler bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung erhitzt. Nach Umkehrung des Kühlers destillierten sie alsdann das Orthonitrophenol mit den Wasserdämpfen ab; im Rückstand bleibt das Paranitrophenol, welches durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten wird. Von beiden Isomeren erhält man etwa

---

[1] *B.* 31. 2987. — [2] *Z. Ch.* 1870. 51. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 17. 189.

die gleichen Mengen in vorzüglicher Ausbeute. Die Umsetzung erfolgt, wobei wir vom schwefelsauren Anilin ausgehen, nach den Gleichungen:

$$\begin{matrix}C_6H_5-NH_2\\C_6H_5-NH_2\end{matrix}>H_2SO_4 + 2HNO_2 = \begin{matrix}C_6H_5-N{=}N\\C_6H_5-N{=}N\end{matrix}>SO_4 + 4H_2O$$

und

$$\begin{matrix}C_6H_5-N{=}N\\C_6H_5-N{=}N\end{matrix}>SO_4 + 2HNO_3 = 2C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix} + N_4 + H_2SO_4.$$

Paratoluidin gab ebenfalls gute, Orthotoluidin mäfsige und Naphtylamin geringe Ausbeute. Namentlich von letzterem ist dieses bemerkenswert, weil es doch so ausgezeichnete Ausbeuten an Dinitronaphtol giebt.

Deninger[1] nitrierte ebenfalls Amine erfolgreich mit salpetriger Säure, wobei also wieder das Endergebnis Nitrophenole waren.

Die Ausbeuten, welche ihm zufolge sehr gute sein können, hängen aber durchaus von den Versuchsbedingungen ab. Um von Anilin zu Nitrophenol zu kommen, verfährt man am besten folgender Art: 10 g Anilin, 20 ccm englische Schwefelsäure und 80 ccm Wasser werden zusammengebracht und unter 15° abgekühlt. Dann setzt man ca. 300 g käufliches Natriumnitrit in 100 ccm Wasser gelöst so zu, dafs das erste Drittel unter Abkühlung, der Rest aber ziemlich rasch und, ohne zu kühlen, zufliefst. Die Lösung wird in einem grofsen Gefäfse in ein kochendes Wasserbad gestellt und sofort kochende, mäfsig verdünnte Schwefelsäure (50 ccm Säure und 50 ccm Wasser) so schnell, als es die heftige Einwirkung gestattet, zugegeben. Sobald die Reaktion vorüber, destilliert man mit Wasserdämpfen die entstandene Orthoverbindung ab. Durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Salzsäure gewinnt man aus dem Rückstand die Paraverbindung. Ausbeute 4,7 g Ortho- und 3,3 g Paranitrophenol.

Arbeitet man mit Körpern, deren Parastelle besetzt ist, z. B. Benzidin oder Tolidin, so wird die Ausbeute fast eine theoretische.

$$NH_2\langle\ \rangle-\langle\ \rangle NH_2 \quad \text{liefert} \quad OH\langle\ \rangle-\langle\ \rangle OH \ (\text{mit } NO_2,\ NO_2).$$

So lieferten 50 g Tolidin ca. 70 g Dinitrodikresol.

Sandmeyer[2] hat also nach seiner Methode, über die wir ausführliches schon Seite 358 hörten, sogar ermöglicht, Amidogruppen aromatischer Verbindungen über die Diazoverbindungen hinweg in Nitrogruppen überzuführen: 9 g Anilin, 50 g Wasser und 20 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) wurden gemischt und allmählich unter Kühlung 15 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ccm Wasser, zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wurde langsam zu einer in einem Kolben befindlichen Kupferoxydulmischung gegossen; das Ganze blieb eine Stunde stehen, weil die Stickstoffentwickelung so lange andauerte. Durch Destillation wurden schliefslich 5 g Nitrobenzol gewonnen.

Die zu derartigen Umsetzungen nötige Kupferlösung gewinnt er so: 50 g krystallisierter Kupfervitriol (2 Mol.) und 15 g gewöhnlicher Traubenzucker werden in 100 ccm Wasser durch Erhitzen gelöst und zu der siedenden, eben vom Feuer genommenen Flüssigkeit eine erkaltete Lösung von 20 g Natron

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 40. 298. — [2] *B.* 20. 1494.

in 60 g Wasser auf einmal zugesetzt. Sobald unter Umschütteln alles Kupfer in Kupferoxydul verwandelt ist, wird rasch abgekühlt, und die Mischung zur Abstumpfung des unverbrauchten Natrons bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt.

Ein praktisches Interesse gewinnt dieses Verfahren natürlich erst, wenn es gelingt, aus Amidokörpern, die nicht aus zugehörenden Nitrokörpern erhalten werden, diese Nitrokörper darzustellen. So z. B. läſst sich β-Nitronaphtalin nicht direkt aus Naphtalin gewinnen, sondern ist nur auf einem mühevollen Umwege von E. LELLMANN und A. REMY[1] erhalten worden. Diese muſsten dazu eine alkoholische Lösung von α-Amino-β-nitronaphtalin

NH_2
NO_2

mit dem gleichen Volum Schwefelsäure versetzen, viel überschüssiges Äthylnitrit hinzufügen, erwärmen und dann mit Wasser fällen. Die NH_2-Gruppe war somit in die Diazogruppe überzuführen, und diese mit Alkohol zu kochen, wobei sie bekanntlich durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird, indem der Alkohol in Aldehyd übergeht. Es muſste also eine direkte Gewinnung des Nitronaphtalins aus β-Naphtylamin, welches man aus β-Naphtol durch Einwirkung von Ammoniak erhält, auch bei geringer Ausbeute als die einfachste Darstellungsart erscheinen.

Da sich β-Naphtylamin nur bei überschüssiger Säure gut diazotieren läſst, so wurde dementsprechend auch mehr als die theoretische Menge Natriumnitrit genommen, ferner auf ein Molekül Kupferoxydul nur ein halbes Molekül Naphtylamin gerechnet, um durch einen Überschuſs des ersteren dessen mangelnde Löslichkeit zu kompensieren.

Das β-Naphtylamin (7 g) wurde in die siedende Mischung von 15 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 250 g Wasser eingetragen, die Lösung rasch abgekühlt und der Brei von Naphtylaminnitrat durch Zusatz von 12 g Natriumnitrit in 40 g Wasser in eine Lösung von Diazonaphtalinnitrat übergeführt. Etwa 20 Minuten nach der Vereinigung mit dem Oxydul wurde das Gemisch mit so viel Alkohol versetzt, bis der voluminöse Schaum verschwunden war, dann noch einige Stunden in der Kälte stehen gelassen und hierauf destilliert, und zwar so lange unter zeitweiser Ersetzung des abdestillierenden Wassers, als das Wasser getrübt überging. Die aus dem Destillat abfiltrierten Krystalle wurden zur Vertreibung von etwas zugleich gebildetem Naphtalin in einem Schälchen etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und lieferten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert $^1/_2$ g reines in Nadeln krystallisierendes β-Nitronaphtalin.

Nitrieren aliphatischer Körper.

Das Nitrieren aliphatischer Amidokörper haben wir im Zusammenhange mit dem der aromatischen Amidokörper bereits kennen gelernt. Daran wollen

[1] *B.* 19. 237.

wir als weiteren Übergang die zweite Körperklasse mit geradliniger Kohlenstoffkette schliefsen, deren Konstitution ebenfalls ein den aromatischen Körpern ähnliches Verhalten erwarten läfst. Es handelt sich dabei um die tertiären Alkohole. Sie enthalten wie die ringförmigen Phenole die Gruppe $\equiv$C—OH, wobei die drei Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms direkt an anderen Kohlenstoffatomen haften, wofür die einfachsten Beispiele das Phenol und das Trimethylkarbinol sind.

C
C—OH
C
und
H_3C
H_3C—C—OH.
H_3C

Soll hier statt Nitrierung Oxydation stattfinden, so mufs Zerstörung des Moleküls erfolgen, ein Umstand, welcher der Ausführung der Nitrierung nur günstig sein kann. Von diesen Betrachtungen geleitet, liefs Lieben durch Haitinger[1] die Einwirkung von Salpetersäure auf den tertiären Butylalkohol, also das Trimethylkarbinol, untersuchen.

Nachdem er den Alkohol zu der kalt gehaltenen Salpetersäure hatte allmählich zufliefsen lassen (diese Methode erwies sich als die beste), kam er schliefslich zu einer Flüssigkeit, die er mit entwässertem salpetersauren Kalk trocknete, und welche sich als Nitrobutylen erwies; die Ausbeute betrug 8 bis 10 $^0/_0$ des angewandten Alkohols. An einer anderen Stelle[2] beschreibt er, wie man denselben Körper auch erhalten kann, wenn man Isobutylengas in langsamem Strome durch einen Absorptionsturm leitet, in welchen von oben Salpetersäure in solcher Menge tröpfelt, dafs das abfliefsende Produkt grün gefärbt ist. Nitroäthylen ist aber auf diesem Wege kaum gewinnbar.

Sehr ausführliche Versuche über die direkte nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe hat Konowalow[3] angestellt. Man erhält ein kaum entwirrbares Gemisch von nitrierten Produkten, so dafs die Methode wenig erfreuliches ergiebt.

Von allgemeinerer Brauchbarkeit zur Gewinnung nitrierter aliphatischer Körper sind eigentlich nur die zwei folgenden Methoden, von den die zweite eine Tochter der ersten ist.

Läfst man nämlich salpetrigsaures Salz, und zwar am besten salpetrigsaures Silber, auf halogenisierte Kohlenwasserstoffe wirken, so gehen diese durch doppelte Umsetzung in Nitrokohlenwasserstoffe über, und solche Nitrokohlenwasserstoffe lassen sich dann mit anderen aliphatischen Körpern durch Kondensation zusammenschweifsen, so dafs auch in diese die Nitrogruppe gelangt, was wir bereits Seite 633 kennen lernten.

Daran haben wir dann noch Methoden von geringerer Anwendbarkeit zu schliefsen.

Die Verwendung des salpetrigsauren Silbers rührt von V. Meyer[4] her. Die wenigen vor Auffindung seiner Methode dargestellten aliphatischen Nitrokörper finden sich auf den ersten Seiten seiner Mitteilungen zusammengestellt.

---

[1] *Ann.* 193. 368. — [2] *M. Ch.* 2. 286. — [3] *B.* 27. R. 468.
[4] *Ann.* 171. 18.

Die Darstellung des Silbernitrits erfolgt nach ihm zweckmäfsig so: konzentrierte Lösungen von Silbernitrat (2400 g) und Kaliumnitrit (1500 g) werden lauwarm miteinander gemischt und erkalten gelassen. Der Niederschlag von Silbernitrit ist dann leicht und schnell auswaschbar. Die Darstellung des Nitroäthans führt er in folgender Weise aus:

2090 g so dargestelltes Silbernitrit wurden in einen geräumigen Rundkolben gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen war. Vermittelst der einen Durchbohrung ist er mit einem grofsen und weiten aufwärts gerichteten Kühler verbunden; durch die andere geht der Scheidetrichter, welcher zur Aufnahme des Jodäthyls dient. Silber und Jod können bei diesen Versuchen nicht durch billigere Materialien ersetzt werden. Bei Anwendung von Bleinitrit gelang die Reaktion nicht. Bromäthyl, Chloressigester, Äthylenbromid wirken auch beim Kochen nicht auf Silbernitrit ein.

Es wurden nun 1700 g Jodäthyl allmählich zum Silbernitrit fliefsen gelassen, und zwar ganz ohne den Kolben zu bewegen, was für die allmähliche Durchdringung des Nitrits sehr zweckmäfsig ist. Das Jodür wurde ohne äufsere Kühlung in solchen Intervallen zugelassen, dafs die Flüssigkeit fortdauernd lebhaft kochte, aber doch nicht zu rasch, um ein Übersteigen zu vermeiden. Schliefslich wird noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Bei dieser Art des Verfahrens bleibt die lästige Bildung von kompakten Klumpen Silbernitrit aus, und ist ein Vermischen des Nitrits mit Sand, welches die Wiedergewinnung des Silbers so aufserordentlich erschwert (da der Sand beim Schmelzen des Jodsilbers mit Soda ein Überschäumen durch Kohlensäureentwickelung fast unvermeidlich macht), alsdann ganz überflüssig. Durch fraktionierte Destillation wurde das Nitroäthan erhalten. Man erhält fast bei allen Versuchen 50 % der theoretischen Menge Nitroäthan, und es scheint, dafs bei der Reaktion nahezu gleiche Mengen von Äthylnitrit und Nitroäthan entstehen. Während mit Äthyljodid sich also die Umsetzung vollzog, versagte sie beim Allyljodid, Methylenjodid und ähnlichen Verbindungen. Es resultierten stickstoffhaltige Öle, die nicht zu reinigen möglich schien. 20 Jahre später fand dann Meyer, dafs solche Öle auf Zusatz von Natriumäthylat (das damals nicht versucht wurde) die Natriumverbindung des Nitrokohlenwasserstoffs sofort in reinem Zustande liefern, und führte die experimentelle weitere Untersuchung zusammen mit Askenasy[1] aus. Jodallyl ward mit dem zwei- bis dreifachen Volum Äther verdünnt und dann mit Silbernitrit umgesetzt. Die fast farblose Lösung des Reaktionsproduktes wurde abfiltriert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach sechs Stunden hatte sich nochmals ein wenig Silbersalz abgeschieden. Dem Filtrat von diesem wurde das doppelte Volumen absoluten Alkohols zugefügt und diese Lösung nun mit absolut alkoholischem Natriumäthylat gefällt. Nachdem der Niederschlag auf Thonplatten getrocknet ist, kommt man von ihm zum Nitropropylen z. B., indem man ihn in Wasser löst, dieses mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und nunmehr ausäthert.

Preibisch[2] hat auf Veranlassung Kolbes salpetrigsaures Kalium auf monochloressigsaures Kalium wirken lassen. 3 Teile des ersteren wurden auf

---

[1] *B.* 25. 1701. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 8. 316.

1 Teil des letzteren verwandt. Die Konzentration der Lösungen scheint ohne Einwirkung auf die Ausbeute zu sein. Des starken Schäumens halber nimmt man aber besser verdünnte Lösungen. Bei Anwendung von 100 g Monochloressigsäure bekommt man etwa die Hälfte, bei Verarbeitung gröfserer Mengen nur etwa ein Drittel der theoretischen Ausbeute an „Nitrokarbol". Die sehr unbeständige Nitroessigsäure geht nämlich sofort in, wie wir heute sagen, Nitromethan über, indem sich folgende Umsetzungsgleichungen vollziehen

$$CH_2Cl{-}COOK + KNO_2 = CH_2{<}{}^{NO_2}_{COOK} + KCl$$

und

$$CH_2{<}{}^{NO_2}_{COOK} + H_2O = CH_3.NO_2 + HKCO_3,$$

sich also neben Nitromethan Kaliumbikarbonat bildet.

Die Darstellung von zweifach nitrierten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe ist nur auf Umwegen möglich.

Meyer und Locher erhielten beispielsweise durch Einwirkung von salpetriger Säure auf sekundäres Nitropropan das Propyl-Pseudonitrol

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}{}^{NO_2}_{H} + HONO = H_2O + \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}{}^{NO}_{NO_2},$$

und dieses geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Dinitropropan über

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}{}^{NO}_{NO_2} + O = \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}{}^{NO_2}_{NO_2}.$$

Forcrand[1] will aus bromessigsaurem Äthyl und Silbernitrit nitroessigsaures Äthyl gewonnen haben. Die Flüssigkeit ist nach ihm so zersetzlich, dafs er sie nicht in reinem Zustande zu erhalten vermochte, doch hat jetzt Scholl[2] gezeigt, dafs der Nitroester sich hierbei gar nicht bildet.

Von weiteren indirekten Methoden mögen noch angeführt sein:

Bewad[3] hat gefunden, dafs die Einwirkung von Zinkalkylen auf einfache Brom- und Chlornitroverbindungen zur Synthese weiterer Mononitroparaffine brauchbar ist. Ihm lieferten sekundäres Bromnitropropan und Zinkmethyl z. B. tertiäres Nitropropan. Der Verlauf der Reaktion ist zwar durchaus nicht glatt, aber man gelangt doch mit Sicherheit zu den gewünschten Körpern.

Auf dem merkwürdigen Wege der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Tribromanilin kam Losanitsch[4] zu einem Spaltungsprodukte, welches sich als Dibromdinitromethan $\frac{Br}{Br}{>}C{<}{}^{NO_2}_{NO_2}$ erwies.

Dafs salpetrige Säure auch die Entstehung nitrierter aliphatischer Produkte veranlassen kann, hat Biltz[5] beobachtet. Er kam vom Dijodacetylen zum Nitrotrijodäthylen, als er durch eine ätherische Lösung von Dijodacetylen während fünf Stunden einen nicht zu heftigen Strom salpetriger Säure leitete, die aus Salpetersäure und Arsentrioxyd gewonnen ward, wobei der verdampfte Äther von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Bald nach Beginn des Einleitens

[1] *Cr.* 88. 974. — [2] *Ch. Z.* 1900. 650. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 48. 345.
[4] *B.* 16. 2731. — [5] *B.* 30. 1209.

färbte sich die Lösung durch ausgeschiedenes Jod dunkel und erwärmte sich. Nach beendigter Reaktion wurde der Äther auf dem Wasserbad verdunstet; es blieben hellbraune Krystalle, zwischen denen deutlich dunkle Jodkrystalle zu erkennen waren. Das Jod wurde durch Waschen mit schwefliger Säure entfernt und das Präparat aus Chloroform, dem etwas Ligroin zugesetzt wurde, krystallisiert. Seine Analyse ergab, dafs Nitrojodäthylen $CJ_2{=}CJNO_2$ vorlag. Bei seiner Bildung ist eine Molekel Dijodacetylen zerfallen und hat ein Atom Jod zum Aufbau der neuen Substanz geliefert; aufserdem hat sich Stickstoffdioxyd angelagert. Auf Grund dieser Überlegung wurde versucht, die Ausbeute dadurch zu erhöhen, dafs während des Einleitens von salpetriger Säure ätherische Jodlösung zur Lösung gesetzt wurde. Der Erfolg war der gewünschte; aus 5 g Dijodacetylen wurden unter Zugabe von 2,5 g Jod 4,5 g des Nitrokörpers erhalten.

Im vorangehenden Kapitel finden wir Angaben über:

Oxydieren.

Als Oxydationsmittel haben etwa folgende Substanzen Verwendung gefunden:

Ammoniumpersulfat, Amylnitrit, Arsensäure, Azobenzol,
Bariumpermanganat, Bariumsuperoxyd, Bleinitrat, Bleioxyd, Bleisuperoxyd, Braunstein, Brom, Bromsäure,
Chlor, Chloranil, Chlorjod, Chlorkalk, Chlorsäure, Chromsäure, Chromylchlorid,
Eisenacetat, Eisenchlorid, Eisenoxydhydrat, Eisenoxydsulfat,
Hydroxylamin,
Jod,
Kaliumchlorat, Kaliumferricyanid, Kaliumhydroxyd (schmelzendes), Kaliumjodat, Kaliummanganat, Kaliumperchlorat, Kaliumperkarbonat, Kaliumpermanganat, Kaliumpersulfat, Kaliumpyrochromat, Kupferacetat, Kupferchlorid, Kupferlösung (alkalische), Kupferoxyd, Kupfersulfat,
Luft (und Sauerstoff),
Mangansuperoxyd,
Natriumhypobromit, Natriumhypochlorit, Natriumnitrit, Natriumpyrochromat, Natriumsuperoxyd, Natronkalk, Nitrobenzol,
Ozon,
Platinchlorid (platinierter Asbest, Platinmohr, Platinschwarz),
Quecksilberacetat, Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat, Quecksilberoxyd,
Salpetersäure, salpetrige Säure, Schwefelsäure, Silberacetat, Silbernitrat, Silberoxyd, Silbersulfat, Stickstofftetroxyd, Sulfomonopersäure,
Wasserstoffsuperoxyd,
Zinkpermanganat, Zinnchlorid,

sowie Oxydation durch Umlagerung.

Anwendung von Lösungsmitteln.

Die Zahl der Lösungsmittel für zu oxydierende Substanzen ist dadurch beschränkt, dafs sie ihrerseits gegenüber den Oxydationsmitteln beständig sein müssen. In den meisten Fällen sollen sie sich auch mit ihnen mischen bezw. sie ebenfalls lösen, wodurch Kohlenwasserstoffe und ähnliches nur in beschränktem Mafse Anwendung finden können.

Der gröfste Teil der Oxydationen wird daher in wässeriger Lösung durchgeführt. Sehr viel Verwendung findet aber auch der Eisessig, weil er seinerseits sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel ist. Essigsäure wird weder von Salpetersäure noch Chromsäure, noch Braunstein und Schwefelsäure angegriffen; auch gegen Jodsäure und Überjodsäure[1] scheint sie beständig zu sein. Danach wird sie also den meisten hier in Betracht kommenden Oxydationsmitteln widerstehen. Kaliumpermanganat oxydiert sie allerdings zu Kohlensäure und Wasser und nach LOSSEN[2] in Gegenwart von Alkali zu oxalsaurem Kalium. Weiter kommen auch gelegentlich Äther, Alkohol u. s. w. als Lösungsmittel in Betracht (siehe auch Seite 135).

Allgemeines über Oxydationswirkungen.

Auch für Oxydationen giebt es Überträger, wenn sie auch im Laboratorium bisher lange nicht die Wichtigkeit der Halogenüberträger erlangt haben. Altbekannt ist die Wirkung des feinverteilten Platins bei Oxydationen mit Luft, bei welcher sich auch manche Salzlösungen bewähren. Weiter setzt man bei Oxydationen mit Nitrokörpern, wobei namentlich Nitrobenzol in Betracht kommt, Eisenchlorür zu. Von ganz besonderem Interesse ist aber, dafs es in Gegenwart von Quecksilber gelingt, Naphtalin mittels Schwefelsäure in Phtalsäure überzuführen. Da diese vor wenigen Jahren entdeckte Oxydationsmöglichkeit in Deutschland die Grundlage für die technische Herstellung des künstlichen Indigos infolge Verbilligung der Phtalsäure geworden ist, haben Sauerstoffüberträger hierdurch plötzlich ein sehr erhöhtes Interesse erlangt.

Zur Überführung mancher Körperklassen in bestimmte Derivate sind einzelne Oxydationsmittel besonders brauchbar, zumal, wenn es sich darum handelt, die Oxydation nicht zu weit zu treiben. So oxydiert man primäre Alkohole zu Aldehyden, wenn man keine besonderen Schutzmittel anwenden will, noch am besten mittels wässeriger Chromsäurelösung, da nach PFEIFFER[3] das Gemisch von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure zu heftig wirkt, indem es zur Entstehung von Säure und Säureester aus dem Alkohol neben dem Aldehyd Veranlassung giebt.

Aber gerade auf dem Gebiete der Oxydation zu Aldehyden haben die letzten Jahre aufserordentliche Erfolge erzielt, einmal, indem man z. B. im Braunstein ein Mittel zur direkten Gewinnung aromatischer Aldehyde aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen auffand, und zweitens, indem man dem Oxydationsgemisch Substanzen zusetzt, die den Aldehyd im Entstehungsmomente binden, und so der Weiteroxydation entziehen. Wir werden sehen, dafs dieses in Form von Benzylidenverbindungen oder Acetaten u. s. w. erfolgt, worüber wir näheres namentlich bei den Oxydationen mit Chromsäure und Kupferchlorid finden.[4]

---

[1] GMELIN. *Handbuch* 4. Aufl. 1. 625. — [2] *Ann.* 148. 144. — [3] *B.* 5. 699.

[4] Wir wollen nicht unterlassen, hier auch auf eine neue Allgemeinmethode zur Isolierung von Aldehyden hinzuweisen. Wir werden nämlich in diesem Kapitel sehr häufig der Darstellung von Aldehyden und ihrer Abscheidung namentlich in Form ihrer Bisulfitverbindungen begegnen. Neuerdings ist nun folgende weitere Abscheidungsmethode für dieselben hinzugekommen, die dadurch von besonderem Werte ist,

Doch nicht nur die Aldehydgruppe bedarf eines solchen Schutzes, sondern bei hohen Temperaturen ist schliefslich auch die Hydroxylgruppe schutzbedürftig. Dieses gilt besonders in dem Falle, wo Anthracenabkömmlinge durch Behandeln mit Schwefelsäure bei hoher Temperatur hydroxyliert werden. Hier bewährt sich nun als Schutz der Zusatz von Borsäure, indem sie sich mit den in statu nascendi vorhandenen Hydroxylgruppen verestert, welche Ester selbst bei der hohen Temperatur in Gegenwart der Schwefelsäure so beständig sind, dafs Verkohlung nicht eintritt.

Für die Oxydation der Homologen des Benzols gilt, dafs alle diese Homologen mit nur einer Seitenkette schliefslich in Benzoesäure übergehen. Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so kann man eine nach der anderen oxydieren, wobei zuerst die längere Seitenkette der Oxydationswirkung verfällt. In solchen Fällen pflegt man Salpetersäure, die mit 3—4 Teilen Wasser verdünnt ist, zu benutzen, obgleich hierbei die Bildung von ein wenig Nitrosäure nicht zu vermeiden ist, denn mit Chromsäure gelingt z. B. eine derartige Oxydation bei Orthokörpern überhaupt nicht.

Methylgruppen, welche sich zu Halogenatomen in der Orthostellung am Benzolkern befinden, sollen von sauren Oxydationsmitteln[1] nur sehr schwer

---

dafs sie von manchen Mängeln, an denen die Abscheidung mittels Bisulfit leidet, frei ist.

Manche Aldehyde, z. B. die der Terpenreihe, sind nämlich empfindlich gegen Säuren also auch gegen Bisulfit, andere wieder, z. B. Zimtaldehyd, Citral, Citronellal, addieren unter gewissen Bedingungen das Molekül des Bisulfits und bilden Hydrosulfonsäurederivate, aus denen die Aldehyde nicht wieder regeneriert werden können. Das neue Verfahren (*D. R.-P.* 124229 [1901]) gestattet nun die Vermeidung jeder sauren und alkalischen Reaktion. Es besteht darin, dafs man zunächst das aldehydhaltige Gemenge mit einem Erdalkalisalz einer aromatischen Amidokarbon- oder sulfosäure am besten in wässeriger Lösung innig mischt. Die Verbindung des Aldehyds mit dem Salze ist schwer löslich und fällt fast vollständig aus.

Dafs Benzaldehyd sich mit naphtionsaurem Natrium $C_{10}H_6<^{NH_2\ (\alpha_1)}_{SO_3Na\ (\alpha_2)}$ verbindet, und aus dieser Verbindung wieder abgespalten werden kann, ist bereits von Erdmann (*Ann.* 247. 325) mitgeteilt worden, aber die Verbindung ist ziemlich wasserlöslich, anders dagegen liegt es mit seiner Verbindung mit dem naphtionsauren Barium $(C_6H_5-CH=N.C_{10}H_6-SO_3)_2Ba$. Dazu kommt, dafs man den Aldehyd aus der Verbindung mit dem Salz meist durch einfache Dampfdestillation ohne vorherigen Säurezusatz wieder gewinnen kann.

Mischt man z. B. 1000 Teile einer Lösung von Benzaldehyd in Toluol mit 1000 Teilen einer 10prozentigen Lösung von naphtionsaurem Barium mehrere Stunden innig, so setzt sich der gesamte Benzaldehyd in Verbindung mit dem Salz als nahezu weifse Krystallmasse ab. Sie wird durch Filtrieren vom Toluol und der Mutterlauge getrennt, und kann nach gutem Auswaschen direkt der Dampfdestillation unterworfen werden, wobei der Benzaldehyd in reinem Zustande übergeht.

Mischt man 100 Teile Cuminöl mit 1500 Teilen einer 10prozentigen Lösung von naphtionsaurem Calcium, so scheidet sich seine Verbindung mit dem Cuminaldehyd in schwefelgelben Krystallen aus.

Mischt man 100 Teile Cassiaöl mit 1800 Teilen einer 10prozentigen Lösung von sulfanilsaurem Barium, so scheidet sich das Kondensationsprodukt des Zimtaldehyds mit diesem Salze als weifsgelber Krystallbrei aus.

Rührt man 100 Teile einer Mischung von Phenol und Salicylaldehyd mit 1000 Teilen einer 10prozentigen Lösung von naphtionsaurem Barium mehrere Stunden gut durcheinander, so hat sich auch hier das Kondensationsprodukt abgeschieden. Durch Filtrieren von der Lauge und dem Phenol getrennt, destilliert nach Zusatz der nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure aus ihm im Dampfstrom reiner Salicylaldehyd ab.

[1] *B.* 24. 3778.

und langsam angegriffen werden, wie denn überhaupt Halogenatome die Oxydation von am gleichen Ringe befindlichen Methyl erschweren, und diese das Methyl schützende Kraft wächst mit der Anzahl der Halogenatome.

Substituierte Benzoesäuren und die ihnen entsprechenden Abkömmlinge des Naphtalins u. s. w. kann man einmal durch Substitution der Benzoesäure und der ihr entsprechenden Säuren erhalten, andererseits ist ein sehr brauchbarer Weg zu ihrer Darstellung die Oxydation von substituierten Homologen des Benzols u. s. w., die vielleicht hinsichtlich der Stellungsisomerie, in der sie die Substituenten enthalten, besondere Vorteile bieten. So kann man p-Nitrobenzoesäure durch Oxydation von p-Nitrotoluol, p-Nitrozimtsäure und ähnlichen Derivaten erhalten. Dabei hat sich denn ergeben, dafs man die m- und p-Derivate am besten mit dem Chromsäuregemisch, die o-Derivate mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat oxydiert.

Sind amidierte Körper zu oxydieren, ohne dafs die Amidogruppe hierbei angegriffen werden soll, so ist sie auf irgend eine Weise gegen Oxydationswirkung zu schützen. Dieser Schutz wird zumeist noch durch Acylieren erfolgen, aber, wie wir auf Seite 218 uns ausdrückten, ist dieses gegenwärtig noch nicht viel mehr als ein Herumtappen. So werden wir sehen, dafs sich bei der Oxydation der Tolylamidoessigsäure des Tolylglycins $C_6H_4<^{CH_3}_{NH-CH_2-COOH}$ zur Phenylglycinkarbonsäure $C_6H_4<^{COOH}_{NH-CH_2-COOH}$, die wegen ihrer leichten Überführbarkeit in Indigo von so grofser Wichtigkeit geworden ist, sich das Acylieren wenig bewährt, während in ihrer Nitrosoverbindung

$$C_6H_4<^{CH_3}_{N(NO)-CH_2-COOH}$$

sich das Methyl leicht zur Karboxylgruppe oxydieren läfst, und dazu kommt, dafs dieses geschieht, ohne dafs gleichzeitig die Nitrosogruppe oxydiert wird, was gewifs noch ganz besonders merkwürdig ist.

Ist die anfangs durch die Oxydation entstehende Substanz durch Weiteroxydation leicht zerstörbar, so überschichtet man auch die wässerige Lösung mit einem passend gewählten Ausschüttelungsmittel, und entzieht nach jedesmaligem Zusatz des Oxydationsmittels den entstandenen Körper durch Ausschütteln der weiteren Einwirkung. In solchen Fällen kann auch die Zugabe von Eis, um die Temperatur niedrig zu erhalten, von grofsem Nutzen sein.

Ist der oxydierte Körper mit Wasserdampf flüchtig, so wird man diesen während der Zugabe des Oxydationsmittels durch die Flüssigkeit leiten.

In manchen Fällen ist der geistvolle Ersatz einer Oxydation durch eine andere an ihrer Stelle benutzte Umsetzung selbst der besten Methode ihrer Ausführung vorzuziehen, wofür wir ein Beispiel in der Einwirkung des Broms auf Glycerinblei weiterhin finden. Ganz besonders mufs dieses dann gelten, wenn die Oxydation überhaupt nicht zum Ziele führen will. So gelang es Löb[1] auffallenderweise nicht, den o-Nitrohippuraldehyd $CH_2<^{NH-CO.C_6H_4.NO_2}_{CHO}$ zur o-Nitrohippursäure $CH_2<^{NH-CO.C_6H_4.NO_2}_{COOH}$ zu oxydieren. Doch kam er

[1] *B.* 27. 3094.

zu dieser bis dahin unbekannten Verbindung leicht, als er Glykokoll nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode nitrobenzoylierte.

$$CH_2<\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix} + C_6H_4.NO_2.COCl = CH_2<\begin{matrix}NH-CO.C_6H_4.NO_2\\COOH\end{matrix} + HCl.$$

Zu welch abweichenden Resultaten die Anwendung verschiedener Oxydationsmittel auf das gleiche Ausgangsmaterial führen kann, ersehen wir aus folgendem, das uns zugleich zeigt, wie wichtig es ist, richtige Oxydationsmittel anzuwenden, deren Herausfinden allerdings oft einem glücklichen Zufall zu verdanken ist. Wir haben oben angenommen, dafs in den Homologen des Benzols die Methylgruppe gleich zur Karboxylgruppe oxydiert werden soll. Theoretisch steht doch aber nichts im Wege, dafs der Prozefs nur bis zum betreffenden Aldehyd führt, Toluol also z. B. zu Benzaldehyd

$$C_6H_5-CH_3 + O_2 = C_6H_5-CHO + H_2O$$

statt zur Benzoesäure oxydiert wird

$$C_6H_5-CH_3 + O_3 = C_6H_5-COOH + H_2O.$$

Für Laboratoriumszwecke gelingt dieses seit 1881 mit Hilfe des Chromylchlorids. Seitdem aber vor kurzem gefunden wurde, dafs diese Oxydation auch mittels Braunstein (siehe bei diesem) und Schwefelsäure ausführbar ist, wird o-Nitrotoluol auf diesem Wege zu o-Nitrobenzaldehyd oxydiert, der dadurch so leicht zugänglich geworden ist, dafs von ihm ausgehend in Frankreich der synthetische Indigo dargestellt wird. Wieder sehen wir, wie gerade die Indigosynthese anregend und befruchtend auf das Studium der Oxydationserscheinungen gewirkt hat.

LIEBEN[1] hat wohl zuerst einige direkte Versuche über die verschiedene Wirkung von Oxydationsmitteln anstellen lassen. So liefs er durch REICHARDT die Wirkung verschiedener Mittel auf lösliche Stärke prüfen. Kaliumpermanganat in neutraler, alkalischer, saurer Lösung, ferner Chromsäure wirken zwar energisch ein, geben jedoch nur unerquickliche braune Produkte. Keinen besseren Erfolg gab die Verwendung von Chlor und Kupferlösung. Dagegen konnte durch Erwärmen der Stärkelösung mit Brom und nachherige Behandlung mit Silberoxyd Dextronsäure erhalten werden, und verdünnte Salpetersäure lieferte in der Wärme Kohlensäure und Oxalsäure; rauchende Säure gab eine Mononitrostärke.

Seit langem ist bekannt, dafs Metaxylol

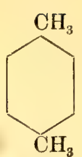
CH_3 … CH_3 (Benzolring, 1,3-Stellung)

von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, dagegen vom Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure

COOH … COOH (Benzolring, 1,3-Stellung)

[1] *B.* 8. 1020.

oxydiert wird, während Paraxylol



von ersterem Reagens in Paratoluylsäure

CH_3

COOH

und durch letzteres in Terephtalsäure

COOH

COOH

umgewandelt wird.

Reissert[1] kam durch Kondensation von Oxalsäureäthylester und o-Nitrotuol mittels Natrium zur o-Nitrophenylbrenztraubensäure

$—CH_2—CO—COOH$

$—NO_2$

Als er sie a) mit Kaliumpermanganat in saurer sowohl wie alkalischer Lösung behandelte, bekam er als Oxydationsprodukte gleichzeitig o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzoesäure, also $C_6H_4{<}\substack{CHO\\NO_2}$ und $C_6H_4{<}\substack{COOH\\NO_2}$; b) die Behandlung mit dem Chromsäuregemisch lieferte wiederum o-Nitrobenzaldehyd, aufserdem aber o-Nitrophenylessigsäure $C_6H_4{<}\substack{CH_2—COOH\\NO_2}$; c) die Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd zur in überschüssigem Alkali gelösten Säure ergab jedoch als einziges Oxydationsprodukt o-Nitrophenylessigsäure, und da hierbei die Ausbeute $92\,^0/_0$ der Theorie beträgt, ist das jetzt die beste Darstellungsweise dieser Säure (siehe die spezielle Ausführung beim Wasserstoffsuperoxyd); d) die Einwirkung alkalischer Bromlösung führte zu keinem Oxydationsprodukt, sondern ergab $50\,^0/_0$ Ausbeute vom o-Nitrobenzylidenbromid $C_6H_4{<}\substack{CHBr_2\\NO_2}$ e) die Einwirkung von Chlorkalk lieferte in schlechter Ausbeute einen Körper, welcher wahrscheinlich o-Dinitrodibenzylketon ist. Hier zeigt sich also die Eigenschaft von Nitrotoluolderivaten, durch Oxydationsmittel nicht nur oxydiert zu werden, sondern dabei zugleich zu Doppelmolekülen zusammenzutreten, worüber wir näheres bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit weiterhin finden

[1] *B.* 30. 1036.

JANNASCH und WEILER[1] fanden, dafs die Oydation des reinen Isodurols $C_6H_2\begin{cases}CH_3 (1)\\ CH_3 (2)\\ CH_3 (3)\\ CH_3 (5)\end{cases}$ mit verdünnter Salpetersäure nur äufserst schwierig vor sich geht und schliefslich hauptsächlich Nitroderivate und mehrbasische Säuren neben nur höchst geringen Mengen einbasischer entstehen. Sie suchten daher durch andere Verfahren zum Ziele zu gelangen. a) Durch langsames Eintröpfeln einer Eisessiglösung von Isodurol (1 g zu 20 ccm) in eine warme Lösung von Chromsäure (1,5 g zu 40 ccm Eisessig = theoretische Menge) trat sogleich Oxydation ein; doch wurde hierbei ein Teil des Kohlenwasserstoffs völlig verbrannt und der Rest überhaupt nicht oxydiert. b) Durch eintägiges Erhitzen von Isodurol mit der theoretischen Menge einer sehr verdünnten alkalischen Kaliumpermanganatlösung (1 : 120) auf dem Wasserbade hatten sich neben ganz geringen Mengen von einbasischen Säuren wesentlich mehrbasische gebildet. c) Durch Salpetersäure 1 : 6 Wasser wurde das Isodurol überhaupt nicht mehr angegriffen, auch nicht nach sehr langem Kochen (20—24 Stunden). d) Durch Erhitzen einer Lösung von 1 g Isodurol, 5 oder 10 ccm Salpetersäure in 30 ccm Eisessig erhielten sie neben etwas unangegriffenem Kohlenwasserstoff ein gelbes Öl, das in Wasser untersank, sich nicht in Kalilauge löste und einen höcht widerlichen, isonitrilartigen Geruch besafs. e) Eine Oxydation des Isodurols mit sehr verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr führte endlich zum Ziel. 1 g Isodurol mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure und 15 ccm Wasser 12 Stunden auf 150° erhitzt ergab zunächst ausschliefslich Nitrosäure; allein bei Vornahme der Oxydation mit noch geringeren, wie auch stärker verdünnten Säuremengen bei etwas niedrigeren Temperaturen gewannen sie befriedigende Ausbeuten von ein- und zweibasischen Säuren, und zwar gleichzeitig drei isomere Trimethylbenzoesäuren und zwei isomere Dimethylphtalsäuren.

SCHMIEDEBERG nnd HARNACK[2] teilen mit, dafs ihre Versuche, Cholin mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure zu oxydieren, negativ ausfielen, während es ihnen bei Anwendung von konzentrierter Salpersäure leicht gelang, es in Muskarin überzuführen.

Nicht Wunder kann es nehmen, dafs die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Anilin besonders gut untersucht ist. Hatte doch die Oxydation des Rohanilins, d. h. des toluidinhaltigen Anilins, im Jahre 1859 zum Fuchsin geführt und damit der Anilinfarbenindustrie kurz nach ihrer Begründung schon den Ruf verschafft, dafs sie Farben zu liefern vermöge, welche alles bis dahin bekannte an Schönheit überträfen.

Anilin liefert mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure neben Ammoniak nur wenig Chinon, welches letztere mit dem Chromsäuregemisch quantitativ aus ihm zu erhalten ist. Kaliumpermanganat oxydiert es in alkalischer Lösung zu Azobenzol, Ammoniak und Oxalsäure, in saurer Lösung zu Anilinschwarz und letzteres geht bei energischer Oxydation in Chinon über; in neutraler Lösung entsteht aufser Azobenzol Nitrobenzol. Durch Behandlung mit Chlorkalk bei Siedetemperatur liefert es ebenfalls Nitrobenzol. Freie

[1] *B.* 27. 3443. — [2] *A. Pth.* 6. 101.

unterchlorige Säure führt aber zu p-Amidophenol. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert es in Anwesenheit von schwachen Säuren zu Ammoniak und Dianilidobenzochinonanilid, in Gegenwart starker Säuren entsteht wahrscheinlich ein Indulinkörper. Zu einem ähnlichen Körper führt wohl auch die Oxydation mit Quecksilberoxyd. Oxydiert man aber mit Mercurinitrat, so erfolgt Stickstoffentwickelung, indem bei dieser Art der Oxydation entstehendes Stickstoffdioxyd diazotierend wirkt, wodurch weiter das Auftreten von Phenol bei dieser Reaktion verständlich wird. Den gröfsten Teil dieser Reaktionen hat Bamberger[1] im Jahre 1898 in theoretischer Beziehung völlig aufgeklärt.

Ammoniumpersulfat.

Das überschwefelsaure Ammonium $S_2O_8(NH_4)_2$, welches durch Elektrolyse von schwefelsaurem Ammonium erhalten wird, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die wässerige Lösung zeigt starke Oxydationswirkungen von zum Teil ganz besonderer Art. Näheres darüber siehe bei der Sulfomonopersäure.

Beck[2] oxydiert z. B. o-Nitrotuol-p-sulfosäure $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_3H\end{cases}$ mittels Ammoniumpersulfat zu o-Nitro-p-sulfobenzoesäure $C_6H_3\begin{cases}COOH\\NO_2\\SO_3H\end{cases}$.

Er vermischt dazu 3 kg rohe Nitrotoluolsulfosäure, die durch Erwärmen von 1 Teil o-Nitrotoluol mit 2 Teilen Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt bei Temperaturen über 100^0 dargestellt ist, mit 8 Liter Wasser und 5 kg Ammoniumpersulfat und erwärmt auf dem Dampfbad, bis sämtliches Ammoniumpersulfat zu Ammoniumsulfat regeneriert ist, was nach 8 bis 10 Stunden eintritt. Man erkennt das Verschwinden des aktiven Sauerstoffs daran, dafs man eine kalte, mit Salzsäure angesäuerte Probe der Lösung mit Jodkaliumstärkepapier prüft, welches nicht gebläut werden darf. Aus der Lösung krystallisiert hernach beim Erkalten die Nitrosulfobenzoesäure aus.

Auch 10 kg symmetrische m-Dioxybenzoesäure[3] sollen z. B. in 200 kg konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit 15 kg Ammoniumpersulfat versetzt werden. Eine Temperatursteigerung über 50^0 ist möglichst zu vermeiden. Nach beendigtem Eintragen wird die Schmelze etwa 12 Stunden weiter gerührt, sie hat alsdann eine braungelbe Farbe angenommen. Durch Eingiefsen der Reaktionsmasse in 1000 Liter kaltes Wasser wird der Farbstoff in gelben Flocken abgeschieden, welche abfiltriert und gewaschen werden.

Bei der Besprechung der Oxydation mit Bleisuperoxyd (siehe dort) erfahren wir näheres über die Verhältnisse bei der Oxydation von Amido- bezw. Amidooxyanthrachinondisulfosäuren zu Polyoxyanthrachinondisulfosäuren unter Verlust der Amidogruppe. Ein hierzu geeignetes Oxydationsmittel ist aufser dem Bleisuperoxyd das Ammoniumpersulfat, welches in folgender Weise Verwendung findet.

---

[1] *B.* 31. 1525. — [2] *D. R.-P.* 80165. — [3] *D. R.-P.* 85390.

Zu der gelinde angewärmten angesäuerten Lösung der Diamidodisulfoanthraflavinsäure[1] $C_{14}H_2O_2.(OH)_2.(NH_2)_2.(SO_3H)_2$ wird die berechnete Menge Ammoniumpersulfat, gelöst in wenig Wasser, zugefügt. Trägt man dafür Sorge, dafs die Temperatur der Lösung zwischen 40 und 60° gehalten wird, so ist nach kurzer Zeit die Oxydation beendigt und die anfangs intensiv rote Färbung der Lösung in eine gelborange übergegangen. Aus der Lösung fällen sodann Chlorkalium oder Kochsalz das saure Salz der Tetraoxyanthrachinondisulfosäure $C_{14}H_2O_2.(OH)_4.(SO_3H)_2$.

Amylnitrit.

Im Anschlufs an die Beobachtung von CLAISEN und STOCK, dafs Nitrosophenylessigester durch Erwärmen mit Amylnitrit zum grofsen Teil sich in Benzoylameisensäureester nach der Gleichung

$$C_6H_5.C(NOH).COOC_2H_5 + C_5H_{11}ONO = C_6H_5.CO.COOC_2H_5 + C_5H_{11}OH + N_2O$$

überführen läfst, versuchte MANASSE,[2] ob Amylnitrit nicht ein Mittel wäre, um allgemein aus Nitrosoketonen α-Diketone von der Formel R—CO—CO—R darzustellen. In der That ging Nitrosoäthylphenylketon beim Erwärmen mit etwa $1^1/_2$ Mol. Amylnitrit unter Entwickelung von Stickoxydul und Ersatz der Isonitrosogruppe durch Sauerstoff in das Benzoylacetyl über, nach der Gleichung:

$$C_6H_5{-}CO{-}C(NOH){-}CH_3 + C_5H_{11}O.NO$$
$$= C_6H_5{-}CO{-}CO{-}CH_3 + C_5H_{11}.OH + N_2O.$$

Übrigens scheint sich nach MANASSE das Diketon auch ziemlich leicht durch direkte Einwirkung von 2 Mol. Amylnitrit auf 1 Mol. Äthylphenylketon zu bilden.

Wir haben im Abschnitt Kondensation bereits die CLAISENsche Methode der Natriumkondensation zur Herstellung von Diketonen kennen gelernt, welche speziell das Benzoylacetyl weit bequemer liefert, aber in anderen Fällen kann diese Oxydationsmethode gewifs recht brauchbar sein.

v. PECHMANN[3] fand im Amylnitrit das geeignetste Mittel, um Hydrazone unter Verkettung zweier Moleküle zu Tetrazonen zu oxydieren.

Zur Darstellung des Tetrazons aus dem Benzaldehydhydrazon

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}C{-}H \\ \| \\ N \\ | \\ C_6H_5{-}N{-}H \end{matrix} + \begin{matrix} H{-}C{-}C_6H_5 \\ \| \\ N \\ | \\ H{-}N{-}C_6H_5 \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_5{-}C{-}H & H{-}C{-}C_6H_5 \\ \| & \| \\ N & N \\ | & | \\ C_6H_5{-}N & {-}{-}{-}{-}{-}{-}N{-}C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

übergiefst man das Hydrazon mit Äther oder Ligroin, fügt das gleiche Gewicht Amylnitrit hinzu, und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich unter Entwickelung von Stickoxyd das Oxydationsprodukt allmählich in gelben Nädelchen abscheidet, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol rein ist.

---

[1] *D. R.-P.* 104244. — [2] *B.* 21. 2176. — [3] *B.* 26. 1045

Auch diente v. PECHMANN[1] das gleiche Oxydationsmittel, um vom Formazylbenzol

$$C_6H_5-C\begin{cases}N-NH-C_6H_5\\N=N-C_6H_5\end{cases}$$

zum Triphenyltetrazoliumchlorid

$$C_6H_5-C\begin{cases}N-N-C_6H_5\\ \quad\ \ |\\N=N-C_6H_5.Cl\end{cases}$$

zu kommen.

Dazu wurden 10 Teile Formazylbenzol (1 Mol.) mit 50 Teilen Alkohol und 8 Teilen Amylnitrit (2 Mol.) übergossen und unter Kühlung langsam mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure (etwa $1\,{}^1/_2$ Mol. Chlorwasserstoff) versetzt. Wenn nach 2—3 Stunden noch keine klare Lösung entstanden sein sollte, erwärmt man einige Minuten auf dem Wasserbad. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, in einer Schale der Alkohol verjagt, filtriert, eventuell mit Tierkohle entfärbt und endlich zur Trockne verdampft. Der weifse Salzrückstand wird in heifsem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, worauf das Oxydationsprodukt rein ist.

Arsensäure.

Die Arsensäure[2] wurde, zumal man meist mit anderen Mitteln zu denselben Resultaten kommen zu können schien, ihrer Giftigkeit halber lange Zeit selten benutzt. Wollte man sich ihrer bedienen, so geschah es etwa in der Art, wie sie einst zur Fuchsindarstellung Verwendung fand. Man mengte dazu ein Gemisch von Anilin und Toluidin[3] mit etwa $1\,{}^1/_2$ Teilen sirupdicker Arsensäurelösung vom spez. Gew. 2,06 und erhitzte das weifse Gemenge der entstandenen Arseniate langsam auf 180—190°.

In der Fuchsindarstellung hat sie allerdings lange Zeit eine ausschlaggebende Rolle gespielt, und, weil das hierauf bezügliche Patent sehr wertvoll war, ist es seinerzeit natürlich (siehe Seite 121) angefochten und zwar, wie bei geldwerten Patenten so oft, mit Erfolg angefochten worden. Die auch heute noch interessierenden Vorgänge, die sich damals abspielten, wollen wir hier deshalb in der glänzenden kurzen Schilderung CAROS[4] wiedergeben:

„HENRY MEDLOCK nimmt das erste Arsensäure-Fuchsinpatent in England am 18. Januar 1860. Aber befangen unter dem Vorurteil der Zeit, das wasserfreie Agentien verlangt, patentiert MEDLOCK das wirkungslose Anhydrid — the dry arsenic acid — und, folgend dem allgemeinen Gebrauch, patentiert er zu viel: die Farbstoffbildung heifs oder kalt. In dem ersten, bald entbrennenden Patentstreit läfst die „trockene“ Säure noch eine mildere Deutung auf das im Handel befindliche, feste Hydrat der Arsensäure zu, bald erspäht aber ein neuer Gegner den wunderen Punkt. Das Wörtchen „oder“, die Alternative zwischen einem ausführbaren und unausführbaren Verfahren, brachte das Patent zu Fall. Einem nachträglichen Verbesserungsversuche treten nun auch andere englische Fabrikanten gegenüber. Endgültig erlischt das Fuchsin-Monopol nach einer unerhört glänzenden Herrschaft von über

---

[1] *B.* 27. 2928. — [2] *J. B.* 1860. 721.
[3] FRIEDLÄNDER, *Farbenfabrikation*, Seite 31. — [4] *B.* 25. R. 1031.

fünf Jahren. Aber den Kampfpreis erringt nicht die englische, sondern die abwartende deutsche Industrie. Für ihr viel billigeres Produkt eröffnet sich jetzt der weite englische Markt.

Medlocks Patent war in den Besitz der Firma Simson, Maule und Nicholson übergegangen, einer Fabrik reiner Chemikalien in London, dem Vorbild unseres heutigen „Kahlbaum“. Sie hatte bereits die Fabrikation des Anilins aufgenommen, das sie am Schlufs des Jahres 1860 zum Preise von 24 Mark das Kilo in den Handel brachte. Auch Nicholson hatte sofort das richtige Agens für die Anilinrotbildung entdeckt, und patentierte das Erhitzen einer Mischung von Anilin, Toluidin, Cumidin oder deren Gemengen mit einer starken Arsensäurelösung am 25. Januar 1860. Als er aber vernahm, dafs ihm Medlock um 7 Tage mit „Arsensäure“ zuvorgekommen war, liefs er das eigene gute Patent fallen und erwarb das schlechte.

Auch menschlicher Irrtum und Zufall, sagt hier Caro, haben zur freien Entwickelung der Anilinfarbenindustrie beitragen müssen.“

Das alte Arsensäureverfahren, welches ein Gemisch von Anilin und Toluidin oxydiert, liefert arsenhaltiges und darum giftiges Fuchsin. Es ist bekanntlich durch den Nitrobenzolprozefs (siehe dort), welcher ungiftiges Fuchsin liefert, verdrängt worden. Die Ausbeuten betragen nach beiden Verfahren etwa 38 % an Fuchsin. Darüber ist man bis 1891, also während der 30 Jahre, in denen man bis dahin Fuchsin fabriziert hatte, nicht hinausgekommen.

Die Rosanilinbildung nach dem alten Verfahren verläuft bekanntlich nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.NH_2 + CH_3{-}C_6H_4.NH_2 + 3\,O = C_{19}H_{19}N_3O + 2\,H_2O$$

```
     NH2                                                  NH2
      |                                                    |
      C                                                    C
H—C /   \ C—H                                        H—C /   \ C—H
   |     |                                              |     |
H—C \   / C—H        H   H                           H—C \   / C—H    H   H
      C              |   |                                   C        |   |
      |         H    C — C                                   |        C — C
      H         |   /     \                                  |       /     \
          + H—C—C<         >C—NH2 + 3O = H—O—C————————————C<         >C—NH2 + 2H2O,
      H         |   \     /                                  |       \     /
      |         H    C — C                                   |        C — C
      C              |   |                                   C        |   |
H—C /   \ C—H        H   H                           H—C /   \ C—H    H   H
   |     |                                              |     |
H—C \   / C—H                                        H—C \   / C—H
      C                                                    C
      |                                                    |
     NH2                                                  NH2
```

also das Methankohlenstoffatom des Toluidins veranlafst in Gegenwart des Oxydationsmittels, den Zusammentritt der Anilinmoleküle und des Toluidinmoleküls zum Triphenylmethanderivat.

Die soeben angegebene verhältnismäfsig schlechte Ausbeute an Fuchsin kann nun dadurch bedeutend verbessert werden, wie im angegebenen Jahre[1] bekannt wurde, und eine hohe Ausbeute an Farbstoff erhalten werden, wenn Methylschwefelsäure in der Schmelze zugegen ist. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dafs nunmehr der Methankohlenstoff nicht wie sonst durch Zerstörung komplizierter Moleküle geliefert wird, sondern in einem seiner einfachsten Derivate unmittelbar in Reaktion tritt. Die Schmelzen verlaufen jetzt glatt und fast ohne Bildung von Nebenprodukten. Da parafreies o-Toluidin verwendet werden kann, gelingt es speziell das wertvolle Triamido-o-tolylkarbinol herzustellen. Als Oxydationsmittel können Arsensäure und Nitrobenzol (Nitrotoluol) (siehe deshalb auch dort) dienen.

So werden 150 kg o-Toluidin, 300 kg Arsensäure vom spez. Gew. 2,0 unter Zusatz von 25 kg methylschwefelsaurem Natrium unter Rühren nach und nach auf 150° erhitzt. Die Schmelze vollendet sich bei dieser Temperatur in 24 Stunden. Rascher verläuft die Bildung, wenn man die Temperatur allmählich auf 180° steigert. Wasser und etwas o-Toluidin destillieren über, die Schmelze wird grünglänzend und nahezu fest. Die erkaltete Schmelze wird zerkleinert in 1000 Liter Wasser gebracht, das noch vorhandene Toluidin mit Dampf abgetrieben, die Lösung heifs filtriert, und der Farbstoff ausgesalzen.

Besser als in offenen Gefäfsen arbeitet man in geschlossenen, wobei der Druck auf 5 Atm. steigt. Die Temperatur braucht dann nur auf 140—160° gehalten zu werden, und die Dauer der Operation wird auf 10—12 Stunden vermindert.

Bei diesem Verfahren liefert also die Methylschwefelsäure den Methankohlenstoff, indem sie während des Verlaufes der Reaktion allmählich in Methylalkohol und Schwefelsäure zerfällt. Es dient somit die Schwefelsäure zum Festhalten des flüchtigen Methylalkohols bis zum Augenblick des Verbrauches, so dafs die Operation in offenen Gefäfsen vorgenommen werden kann, wenn auch das Arbeiten in geschlossenen Gefäfsen Vorteile bietet. Daraus erklärt sich nun, dafs es möglich ist, in geschlossenen Gefäfsen geradezu freien Methylalkohol zu verwenden. Auch dabei bleibt die Farbstoffausbeute sehr hoch, und jetzt arbeitet[2] man folgender Art.

Im Autoklaven werden 150 kg Orthotoluidin 300 kg Arsensäure vom spez. Gew. 2,0 und 8 kg Methylalkohol 12 Stunden auf 160° erhitzt. Die Schmelze ist in der Wärme flüssig und wird beim Erkalten halbfest. Das nicht angegriffene Toluidin wird auch hier mit Wasserdampf abgetrieben, der Destillationsrückstand in 2000 Liter Wasser gelöst und mit 500 kg Salz das Rohfuchsin ausgesalzen. Man löst von neuem in 2000 Liter kochendem Wasser, setzt zur Reinigung geringe Mengen Soda zu, filtriert, und fällt aus dem Filtrat wiederum den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Wir haben hier wieder einmal den Beweis, wie Fabrikationen, die etwas Rohes an sich haben, indem in ihnen Nebenreaktionen aller Art verlaufen, durch Ausnutzung rein theoretischer Vorstellungen in ungeahnter Weise verbessert werden können. Gleichzeitig ist uns dieses aber ein Beispiel, wie schwer es sein kann, gerade das in dieser Beziehung richtige zu finden. Denn es giebt doch keinen zweiten Farbstoff, an dessen Konstitutionsaufklärung

---

[1] *D. R.-P.* 67128. — [2] *D. R.-P.* 68464.

zahlreichere und berühmtere Chemiker gearbeitet haben, als gerade am Fuchsin. „Die gegenwärtigen Verhältnisse in der organischen Chemie gestatten wohl die Behauptung, dafs es nur noch eine Frage der Zeit ist, wann der Abbau aller krystallisierten Körper geleistet sein wird. Dafs aber damit auch ihr synthetischer Aufbau im Anschlufs an ihre nunmehr bekannte Konstitution sichergestellt ist, ist noch lange nicht entschieden, und wenn man gar auf einen zu guter Ausbeute führenden Aufbau rechnet, so wird die Zeit für viele von ihnen noch sehr, sehr fern sein."

Den Wert der Arsensäure als Oxydationsmittel bei Chinolinsynthesen haben wir bei diesen, die wir im Abschnitt „Kondensation" finden, bereits kennen gelernt. Führen wir des Zusammenhanges halber hier noch eine solche Synthese an.

Zum Metadimethylamidochinolin[1] kommt man, indem man $31^1/_2$ g Arsensäure, 60 g konzentrierte Schwefelsäure, 70 g Glycerin und 30 g Metaamidodimethylanilin am Rückflufskühler auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaktion vorsichtig erhitzt. Nach Beendigung derselben erhält man die Flüssigkeit, welche bald eine tiefgelbe Färbung zeigt, noch ca. 3 Stunden in ganz mäfsigem Sieden, verdünnt hierauf mit Wasser und läfst längere Zeit stehen. Alsdann bringt man die Flüssigkeit, nachdem eine etwaige Trübung abfiltriert ist, in einen geräumigen Scheidetrichter, und übersättigt schwach mit Natronlauge, wobei sich das Metadimethylamidochinolin als gelbes Öl ausscheidet. Dieses Öl wird mit Äther einige Male ausgeschüttelt und die ätherische Lösung gut mit Ätzkali getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und das hinterbleibende Öl im Wasserstoffstrome destilliert. Das Metadimethylamidochinolin beginnt bei 290° überzugehen und siedet konstant bei 310°.

Azobenzol.

Azobenzol soll bei der Fuchsindarstellung Verwendung finden können.

Zur Gewinnung von Rosanilin soll man nämlich 50 Teile Diamidodiphenylmethan mit überschüssigem Anilin, salzsaurem Anilin und ca. 100 Teilen Azobenzol[2] als Oxydationsmittel auf etwa 160° erhitzen. Nach einiger Zeit nimmt die Schmelze Metallglanz an und wird dickflüssig. Die Masse wird nach dem Abtreiben des Anilins mit verdünnter Essigsäure aufgenommen und das Fuchsin mit Kochsalz gefällt.

Bariumpermanganat.

Bariumpermanganat mag in solchen Fällen den Vorzug vor Kaliumpermanganat verdienen, in denen man hoffen kann, durch die Oxydation zu Säuren zu kommen, welche gut krystallisierende Bariumsalze liefern werden.

Wie Gabriel früher gefunden hatte, läfst sich Äthylen-ψ-thioharnstoff mittels Brom sehr leicht zur Taurokarbaminsäure oxydieren und aus letzterer durch Spaltung mit Baryt Amidoäthylsulfonsäure (Taurin) gewinnen:

---

[1] *B.* 29. 707. — [2] *D. R.-P.* 61146.

$$C_2H_4<^{S}_{NH}>C=NH \longrightarrow C_2H_4<^{SO_3H}_{NH-CO.NH_2} \longrightarrow C_2H_4<^{SO_3H}_{NH_2}.$$

Er erwartete demnach, auf analogem Wege aus dem Benzylen-ψ-thioharnstoff zur o-Amidobenzylsulfosäure $NH_2.C_6H_4-CH_2SO_3H$ zu gelangen. Der Versuch ergab jedoch, dafs bei der Einwirkung von Brom (ebenso Chlor) auf den Benzylen-ψ-thioharnstoff stets halogenhaltige Produkte entstehen, und diese nur schwierig in krystallisierte Form übergeführt werden können. Er nahm deshalb die Oxydation mit Bariumpermanganat und zwar wie folgt vor.

4,8 g Benzylen-ψ-thioharnstoff[1] werden in 1,5 Liter siedenden Wassers gelöst und in die durch eine Turbine bewegte heifse Flüssigkeit langsam eine heifse Lösung von 11,4 g Bariumpermanganat getröpfelt, welche sich sofort entfärbt. Das von dem Manganniederschlage abgesogene, gelbliche Filtrat wird über freiem Feuer auf etwa 150 ccm eingeengt, dann erkalten gelassen und die geringen harzigen Abscheidungen durch Schütteln zusammengeballt und durch Filtrieren entfernt. Die klare Lösung dampft man nun auf dem Wasserbade auf etwa 50 ccm ein, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei einer aus feinen krystallinischen Körnern bestehenden Bariumverbindung gesteht, welche man abfiltriert und mit Alkohol so lange auswäscht, bis er nicht mehr gelbgefärbt abläuft und die Substanz rein weifs auf dem Filter verbleibt. Ein Teil der letzteren wurde dann für die Analyse nochmals aus einer geringen Menge heifsen Wassers umkrystallisiert und in Nädelchen erhalten.

Bariumsuperoxyd.

Brodie[2] hat zuerst Superoxyde von Säureresten mittels Bariumsuperoxyd erhalten. Lippmann[3] verfuhr dazu so, dafs er 24 g trockenes Bariumhyperoxydhydrat allmählich in Benzoylchlorid eintrug und das Ganze 2 Stunden stehen liefs. Darauf wurde die Masse zur Lösung des Chlorbariums mit Wasser verrührt, dann mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat die Benzoesäure entfernt und der Rückstand dreimal mit viel kochendem Äther extrahiert, bis das ungelöste beim Erhitzen auf dem Platinblech ruhig abbrannte. Er gewann so 53—65 $^0/_0$ der theoretischen Ausbeute an Benzoylhyperoxyd.

Nach Sonnenschein[4] wird die Ausbeute besser, wenn man zum Benzoylchlorid erst Wasser und dann Bariumsuperoxydhydrat setzt.

Man kann doch das Benzoylhyperoxyd $C_6H_5-CO-O-O-OC-C_6H_5$ auch als ein Wasserstoffsuperoxyd, dessen Wasserstoffatome durch den Benzoylrest vertreten sind, auffassen. Dieses veranlafste v. Pechmann, Wasserstoffsuperoxyd nach der Schotten-Baumannschen Methode mittels Natronlauge und Benzoylchlorid zu benzoylieren zu versuchen, und das führte denn in bequemster Weise zu derartigen Superoxyden. Das nähere darüber finden wir beim Wasserstoffsuperoxyd.

---

[1] *B.* 28. 1034. — [2] *J. B.* 1863. 316.
[3] *M. Ch.* 5. 561.
[4] *M. Ch.* 7. 522.

Bleinitrat.

Bleinitrat kann zum Überführen in der Seitenkette gechlorter Benzolderivate in Aldehyde dienen. So stellten LAUTH und GRIMAUX[1] durch Kochen von Benzylchlorid mit wässeriger Bleinitratlösung den Benzaldehyd dar.

$$2\,C_6H_5-CH_2Cl + Pb(NO_3)_2 = 2\,C_6H_5-CH_2(NO_3) + PbCl_2$$
$$C_6H_5-CH_2(NO_3) = C_6H_5-CHO + HNO_2.$$

Auch erhielt GRIMAUX[2] den Terephtalaldehyd $C_6H_4<^{CHO}_{CHO}$ durch Kochen von Dichlorparaoxylol $C_6H_4<^{CH_2Cl}_{CH_2Cl}$ mit einer Lösung von 1 Teil salpetersaurem Blei in 20 Teilen Wasser bis zum Aufhören der Entwickelung nitroser Dämpfe und nachherige Destillation. Bei dieser ging der Terephtalaldehyd, wenn auch schwierig, mit den Wasserdämpfen über.

Bleioxyd.

Mit Bleioxyd oxydiert man meist so, dafs man die zu oxydierende Substanz mit dem Oxyd mischt und aus einer Retorte destilliert, oder sie über das erhitzte Oxyd leitet. Als WITTENBERG und MEYER[3] z. B. Benzildampf über erhitztes Bleioxyd leiteten, erhielten sie Benzophenon

$$\begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ C_6H_5-CO \end{matrix} + PbO = CO_2 + Pb + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO.$$

BLUMENTHAL[4] kam vom Acenaphten zum Acenaphtylen

$$C_{10}H_{16}\Big\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + PbO = H_2O + Pb + C_{10}H_{16}\Big\langle\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$$

in gröfseren Mengen auf die Art, dafs er in eine etwa 75 cm lange Verbrennungsröhre 5—6 g Acenaphten gab, und sie sodann mit Bleioxyd füllte. Nachdem der vordere Teil des Rohres ziemlich schwach erhitzt war, liefs er durch Erhitzen des hinteren Teiles die Dämpfe des Acenaphtens über das erwärmte Oxydationsmittel streichen. Wenn nicht zu stark erhitzt war, sammelten sich die Krusten des Acenaphtylens in der Vorlage in einer Ausbeute von 90 %.

Auch die beste Überführung von Aminobenzophenon in Akridon erfolgt nach GRÄBE und ULLMANN[5]

$$CO<^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_5} + O = CO<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>NH + H_2O$$

so, dafs man Aminobenzophenon mit 4 Teilen Bleioxyd auf 350—360° erhitzt, es also nicht über das erhitzte Oxyd destilliert. Die Ausbeute an Akridon beträgt dann 50 %.

---

[1] *B. Par.* 7. 106. — [2] *Cr.* 83. 825. — [3] *B.* 7. 1092. — [4] *B.* 16. 502.
[5] *B.* 27. 3484.

Manche Kohlenwasserstoffe können auch, ohne Zersetzung zu erleiden, über Bleioxyd destilliert werden, zu ihnen gehört das Reten.

Bleisuperoxyd.

Die oxydierende Wirkung des Bleisuperoxyds[1] wird in Gegenwart von Säuren zur Geltung gebracht. Bei leicht oxydierbaren Stoffen kann, wenn man mit 50prozentiger Essigsäure und einer 50prozentigen Paste von Bleisuperoxyd arbeitet, die Oxydation bei heftigem Rühren in wenigen Minuten[2] beendet sein.

Wöhler[3] hat das Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel benutzt, um von der Opiansäure zur Hemipinsäure zu kommen. Seine Methode der Gewinnung der Opiansäure aus Narcotin finden wir wenige Seiten weiter bei den Oxydationen mit Braunstein. Die Darstellung der Hemipinsäure gelingt nicht ganz leicht, wie er sagt, weil diese Säure unter denselben Umständen, unter denen sie sich bildet, selbst leicht wieder zerstört wird. Am besten erhielt er sie, als er Opiansäure und Bleisuperoxyd mit Wasser zum Sieden erhitzte, und dann tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zumischte, bis Kohlensäureentwickelung einzutreten anfing. Dann liefs er die Flüssigkeit etwas abkühlen, tropfte noch so viel Schwefelsäure zu, dafs alles gelöste Blei gefällt wurde, worauf er filtrierte, und aus dem eingedunsteten Filtrat die leicht lösliche Hemipinsäure auskrystallisierte, die von wenig ihr noch anhaftender unangegriffener Opiansäure durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser befreit wurde.

Schon früher hatten Liebig und Wöhler[4] die Harnsäure durch Kochen mit Wasser und Bleisuperoxyd zu Allantoin oxydiert. Dieses ist das Diureïd des Halbaldehyds der Oxalsäure. Liebig[5] hat später auch die Äpfelsäure durch Kochen mit Braunstein in wässeriger Lösung in Aldehyd verwandelt. Der letztere Vorgang ist nach v. Baeyer[6] so zu interpretieren, dafs auch hier zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure $CH_2{<}^{CHO}_{COOH}$ entsteht, welcher dann bei der Temperatur des siedenden Wassers in Kohlensäure und Aldehyd CH_3—CHO zerfällt.

In analoger Weise gab ihm die Oxypinsäure $C_9H_{14}O_5$ beim Kochen der wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd neben Kohlensäure den Aldehyd der Norpinsäure $C_8H_{12}O_3$, wodurch der strenge Beweis geliefert ist, dafs in der Pinsäure die Gruppe ... $CH_2.CO_2H$ enthalten ist.

31 g Oxypinsäure wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, 20 g Eisessig hinzugefügt, um die Bildung von Bleisalzen zu verhindern, und dann unter Erwärmen auf dem Wasserbad im Verlauf von $^1/_2$ Stunde 74 g Blei-

[1] Bleisuperoxyd erhält man nach Fehrmann (*B.* 15. 1882) am reinsten durch Versetzen einer konzentrierten warmen Chlorbleilösung (50—60 %) mit Chlorkalklösung, von der man so lange zugiebt, bis sie in einer filtrierten Probe keine braune Färbung mehr erzeugt. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Chlorbleis im Wasser setzt man nach dem D. R.-P. 23588 auf 5 Teile Chlorblei 1 Teil Kochsalz zu. Nach dem Filtrieren wäscht man unter Luftabschlufs gut aus. Trocken bildet es ein fast schwarzes Pulver, doch läfst es sich am besten im feuchten Zustande aufbewahren.

[2] *D. R.-P.* 68291. — [3] *Ann.* 50. 17 (1844). — [4] *Ann.* 26. 245.

[5] *Ann.* 113. 15. — [6] *B.* 29. 1909.

superoxyd in kleinen Portionen zugesetzt. Bei jedem Zusatz tritt ein starkes Aufschäumen ein, das sich noch kurze Zeit fortsetzt. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung wurde die Flüssigkeit abgesaugt, das Blei durch Schwefelsäure genau ausgefällt und nach dem Zusatz von Ammonsulfat mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein essigsäurehaltiges, dickes, in Wasser leicht lösliches Öl, das keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Da sich ferner ergab, dafs die Substanz sehr veränderlich ist, wurde kein Versuch gemacht, sie zu analysieren, sondern ihre Zusammensetzung aus der des leicht krystallisierenden Semikarbazons erschlossen.

Die Leichtigkeit, mit der hier die Oxypinsäure von Bleisuperoxyd in eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Aldehydsäure verwandelt wird, machte es v. Baeyer[1] wahrscheinlich, dafs diese Reaktion allgemeiner Anwendung fähig sei. Wenn dies sich nun auch nicht in vollem Umfang bestätigt hat, da z. B. die α-Oxy-as-dimethylbernsteinsäure von diesem Reagens kaum angegriffen wird, so giebt es doch zahlreiche Substanzen, bei denen die Reaktion glatt verläuft, und damit hat nun diese Reaktion ein bedeutendes Allgemeininteresse für den Abbau von α-Oxysäuren erlangt. Zu den auf diesem Wege abbaubaren Substanzen gehört auch die $\alpha\,\alpha$-Dioxysebacinsäure.

Bei der Oxydation einer Oxysäure mit Bleisuperoxyd bildet sich nun, im Verhältnis wie Bleioxyd entsteht, ein Bleisalz der Säure, welches nicht mehr von Bleisuperoxyd angegriffen wird. v. Baeyer setzte daher eine andere stärkere Säure zur Verhinderung der Bildung eines Bleisalzes hinzu, wozu sich Phosphorsäure besonders eignet.

60 g dioxysebacinsaures Barium wurden mit 98 g Bleisuperoxyd ($2^1/_2$ Mol.) und der zur Bindung des Bleis und Bariums nötigen Menge 25prozentiger Phosphorsäure gemischt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Es findet eine starke Kohlensäureentwickelung statt, und das übergehende Wasser, welches deutlich nach Önanthol riecht, giebt mit salzsaurem Hydroxylamin sofort eine Ausscheidung von schwerlöslichen Krystallen. Als letztere Erscheinung nicht mehr bemerkt werden konnte, wurde das Destillat mit Ammonsulfat gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers, dessen Dampf etwas Substanz mit sich führt, hinterblieb ein farbloses Öl, das sich als Doppelaldehyd der Korksäure herausstellte und nach folgender Gleichung entstanden war:

$$CO_2H-CH(OH)-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-CH(OH)-CO_2H + O_2$$
$$= CHO-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-CHO + 2\,CO_2.$$

Diese in Wasser sehr leicht lösliche Substanz ist in wässeriger Lösung sehr beständig, polymerisiert sich aber in reinem Zustande sehr schnell.

Fischer[2] oxydiert Orthonitrobenzylalkohol mittels des Bleisuperoxyds folgender Art zum Aldehyd. Ausgangsmaterial ist für ihn aus o-Nitrobenzylchlorid und Natriumacetat erhaltenes o-Nitrobenzylacetat $NO_2.C_6H_4-CH_2-OOC-CH_3$, also nicht der freie Alkohol, sondern sein Essigsäureester. 100 Teile von diesem werden mit 250 Teilen Bleisuperoxydpaste von 51,3 $^0/_0$ PbO_2 und mit 250 Teilen Wasser gekocht. Nach 6 Stunden setzt man langsam 150 Teile Essigsäure von 40 $^0/_0$ hinzu, und nach weiterem drei-

---

[1] *B.* 30. 1962. — [2] *D. R.-P.* 48722.

stündigen Kochen wird filtriert. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung der o-Nitrobenzylaldehyd $NO_2.C_6H_4—CHO$ ölig, später krystallinisch erstarrend, ab. Orthonitrobenzoesäure soll dabei nur in Spuren entstehen.

Seine häufigste Verwendung findet das Bleisuperoxyd aber bisher zur Überführung von Leukokörpern in die zugehörigen Farbstoffe.

So soll man 46 kg Calciumsalz der m-Oxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethantetrasulfosäure[1] in Wasser lösen, dann mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzen, vom abgeschiedenen Bleisulfat abfiltrieren, und die nunmehr blaue Farbstofflösung zur Trockne dampfen. Weiter sollen z. B. 30 Teile Dimethyldiamido-o-ditolylmethan[2] in 40 Teilen Salzsäure und 1500 Teilen Wasser gelöst, und zu dieser Lösung die berechnete Menge in Wasser aufgeschlemmten Bleisuperoxyds (Mangansuperoxyds) gegeben werden. Man fällt hernach das Blei mit Glaubersalz aus, erwärmt auf 80°, filtriert und schlägt den Farbstoff aus dem Filtrat als Chlorzinkdoppelsalz nieder.

100 Teile der Leukosulfosäure, welche man durch Kondensation von Benzaldehyd mit Äthylbenzylanilinsulfosäure erhält, werden in 400 Teilen Wasser und 31 Teilen Natronlauge von 40° B. gelöst. Andererseits werden 120 Teile Bleisuperoxyd von 34% Gehalt an PbO_2 mit 1500 Teilen Wasser fein verrührt und hierzu unter gutem Umrühren zuerst die unter 20° abgekühlte Lösung der Leukosulfosäure, sodann eine 20° kalte Auflösung von 45 Teilen Schwefelsäure von 66° B. in 300 Teilen Wasser schnell hinzulaufen gelassen. Nach kurze Zeit fortgesetztem Rühren wird das Oxydationsprodukt, die Diäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinoldisulfosäure

C_2H_5, CH_2 > N ; C_6H_4 ; SO_3Na — OH — C — N < C_2H_5, CH_2 ; C_6H_4 ; SO_3Na .

mit einer Auflösung von 30 Teilen Soda in 200 Teilen Wasser neutralisiert. Vom Bleiniederschlag wird abfiltriert und aus dem Filtrat der grüne Farbstoff, also das Natriumsalz der durch die Oxydation erhaltenen Säure, mit festem Kochsalz ausgefällt.

11 kg Natriumsalz der Tetramethyldiamidodiphenylmethanmonosulfosäure[3] sollen in einem mit Rührwerk versehenen Bottich in 1000 Liter Wasser gelöst und mit 28,5 kg Essigsäure angesäuert werden. Hierauf werden unter starkem Rühren dieser Lösung rasch 22,8 kg einer 31,55prozentigen Bleisuperoxydpaste zugesetzt. Nach einer halben Stunde ist die Oxydation zur Hydrolsulfosäure beendet.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{SO_3H}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.N(CH_3)_2}{C_6H_4.N(CH_3)_2} + O = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{SO_3H}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.N(CH_3)_2}{C_6H_4.N(CH_3)_2}.$$

[1] *D. R.-P.* 69199. — [2] *D. R.-P.* 71370. — [3] *D. R.-P.* 88085.

Zur Oxydation des m-Cyantetramethyldiamidotriphenylmethans zum zugehörigen Karbinol wird diese Base in 100 Teilen Salzsäure, die auf 1 Mol. Base genau 4 Mol. HCl enthält, gelöst, und unter gutem Schütteln die berechnete Menge in Wasser fein verteiltes Bleisuperoxyd,[3] und zwar 6,4 kg einer 50prozentigen Paste, zugegeben.

$$H{-}C\begin{cases}C_6H_4.N.(CH_3)_2\\C_6H_4.CN\\C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{cases} + O = HO{-}C\begin{cases}C_6H_4.N.(CH_3)_2\\C_6H_4.CN\\C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{cases}.$$

Hierauf filtriert man, erhitzt zum Sieden, giebt 3,6 kg (2 Mol.) Chlorzink und so viel heifse konzentrierte Kochsalzlösung zu, bis die Lösung nur noch schwach gefärbt auf Filtrierpapier abläuft. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff, das Chlorzinkdoppelsalz des salzsauren m-Cyantetramethyldiamidotriphenylkarbinols, in Krystallen ab.

Die Überführbarkeit von Anthrachinonderivaten in Polyoxyanthrachinonderivate ist zuerst mit Schwefelsäure allein, hernach unter Zugabe von Borsäure ausgeführt worden, worüber wir ausführliches bei der Schwefelsäure als Oxydationsmittel finden. Einige Jahre später[1] hat man dann erkannt, dafs speziell Amido- bezw. Amidooxyanthrachinonsulfosäuren auch durch Behandeln mit gelinde wirkenden Oxydationsmitteln in saurer, alkalisch-wässeriger oder neutraler Lösung unter Verlust der Amidogruppe bequem in die entsprechenden Polyoxyanthrachinonsulfosäuren übergeführt werden können. Die Reaktion verläuft hierbei glatt, und das Reaktionsprodukt ist in der Regel leicht rein zu erhalten.

Von den vielen gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, welche je nach ihrer spezifischen Anwendungsform sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung hierzu geeignet sind, sind im Patente folgende erwähnt: Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Chlorkalk, Ferrisalze, Chromate, Persulfate, Salpetersäure.

Diamidodisulfoanthraflavinsäure z. B. wird in der eben genügenden Menge heifsen Wassers gelöst, angesäuert und mit einer 2 bis 3 Mol. entsprechenden Menge Bleisuperoxyd (oder Mangansuperoxyd) am besten in Form einer feinen Paste unter gutem Durchrühren versetzt. Die intensiv rote Färbung der Diamidodisulfoanthraflavinsäure verschwindet beim Erwärmen in kurzer Zeit und macht einer orangegelben Platz. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Reaktion beendet. Aus der filtrierten Lösung fällen Chlorkalium oder Kochsalz das saure Salz der Tetraoxyanthrachinondisulfosäure als krystallinischen Niederschlag.

Wir treffen hier zum ersten Male auf die Eigenschaft mancher Oxydationsmittel, die Amidogruppe abzuspalten und sie durch Hydroxyl zu ersetzen. Als Grund hierfür müssen wir wohl annehmen, dafs die leichtbeweglichen Wasserstoffatome der Amidgruppe durch das Oxydationsmittel angegriffen, und so der Amidrest als solcher oder in Form eines ihm nahestehenden Restes

---

[1] *D. R.-P.* 70537. — [2] *D. R.-P.* 104244.

existenzunfähig wird. Infolgedessen tritt seine Abspaltung ein, und an seine Stelle geht ein Hydroxylrest, während das zu diesem gehörige Wasserstoffatom wohl meist Ammoniakbildung veranlaſst. Die älteste Beobachtung in der Beziehung rührt von GERLAND[1] her, der angiebt, daſs, wenn man eine Lösung von Metaamidobenzoesäure mehrere Tage mit Braunstein kocht, sie unter Entweichen von Stickstoff in Benzoesäure übergeht, wobei ihm die Verwechselung einer Oxybenzoesäure mit der Benzoesäure untergelaufen sein wird.

Will man diese Abspaltung des Amidrestes vermeiden, so wird man daher dessen Wasserstoffatome, oder mindestens eines derselben festlegen müssen. Auch wird man sie durch einen sehr groſsen Überschuſs an konzentrierter Schwefelsäure schützen können; kurzum, es ist das gleiche Verhältnis wie beim Nitrieren von Amidokörpern. Daſs das nicht nur Theorie ist, sondern auch praktisch sich ermöglichen läſst, sehen wir aus den Angaben der Patente 70905 und 106034, die wir bei den Braunsteinoxydationen finden. In wie merkwürdiger Weise dort aber ein richtig verwendetes Lösungsmittel ebenfalls diesen Zweck erreichen läſst, zeigt wieder, auf wie verschiedene Weise man einzelnen Aufgaben gerecht werden kann.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung von GLÄSER und MORAWSKY,[2] welche wir hier nicht unerwähnt lassen wollen, daſs Bleisuperoxyd, wenn es auf stark verdünnte alkalische Lösungen von Alkohol, Glykol, Rohrzucker u. s. w. wirkt, nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + O_2 = H_2 + 2H{-}COOH$$

zur reichlichen Bildung von Wasserstoffgas und Ameisensäure führt. Danach giebt also hier ein Oxydationsmittel Veranlassung zur Abscheidung von Wasserstoff, und gleichzeitig entsteht in seiner Gegenwart Ameisensäure, die doch sonst von den meisten Oxydationsmitteln gleich weiter zu Wasser und Kohlensäure oxydiert wird.

Braunstein.

Der Braunstein hat als Oxydationsmittel für organische Körper erst in den letzten Jahren umfangreiche Verwendung gefunden. Er ist das Mittel, welches in den Homologen des Benzols die Oxydation der Methylgruppe zur Aldehydgruppe ermöglicht, von dem wir im Eingang des Kapitels sprachen, und auch sonstige weitere, allgemein wichtige Oxydationswirkungen werden wir mit ihm erreicht sehen. Man kann mit ihm in saurer und alkalischer Lösung sowie für sich allein arbeiten, benutzt aber zumeist die erstere Lösung.

---

[1] *Ann.* 91. 195. — [2] *M. Ch.* 10. 578.

Beim Bleisuperoxyd hörten wir bereits vom Abbau der α-Oxysäuren auf dem Wege der Oxydation. Auch Braunstein und Schwefelsäure bewirken bei ihnen ähnliches. Ja sie können zur quantitativen Bestimmung von Oxysäuren (wie der Milchsäure z. B.) dienen. Ältere Oxydationen mit Braunstein, die sich meist nicht durch Gleichungen wiedergeben lassen, sind z. B. folgende: Döbereiner[1] beobachtete zuerst, daſs sich beim Kochen einer Lösung von Weinsäure, also von Dioxybernsteinsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure, Kohlensäure und Ameisensäure bilden. Nach Liebig nimmt man 100 g Stärke, 370 g Braunstein, 300 g Schwefelsäure und 300 ccm Wasser und erhält 33,5 g Ameisensäure, die 5 Teile trockenes Natriumkarbonat absättigen. Weit vorteilhafter erhält man jetzt bekanntlich die Ameisensäure nach Berthelots[2] Verfahren aus Oxalsäure, aber die Gewinnung von Ameisensäureester im groſsen soll immer noch in folgender Art erfolgen:[3] Man giebt in einen Apparat 4,5 kg Stärkemehl und 14,5 kg Braunstein von mindestens 85 %, und läſst alsdann eine erkaltete Mischung von 14 kg H_2SO_4, 2,5 Liter Wasser und 7,5 kg Spiritus von 80 % hinzulaufen. Nachdem der Prozeſs durch Anwärmen eingeleitet ist, ist äuſsere Wärmezufuhr fürs erste unnötig. Anfangs destilliert Weingeist, dann der Ameisensäureester des Handels, dessen freie Säure man durch Kalkmilch abstumpft. Erwärmt man schlieſslich wieder das Destillationsgemisch, so geht jetzt eine an Ameisensäure sehr reiche Flüssigkeit über.

Wir kommen nun zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure.

Nach Liebig[4] soll man beim Erhitzen von Milchsäure, also Oxypropionsäure mit Braunstein (Bleisuperoxyd), Aldehyd und Kohlensäure erhalten. Nach Boas[5] sollen sich hierbei nach der Gleichung

$$CH_3-CH.OH-COOH = CH_3-CHO + HCOOH$$

Aldehyd und Ameisensäure bilden. Für die quantitative Bestimmung der Milchsäure, die er auf diesem Spaltungsvorgang begründet hat, kommt bei seiner Methode nur der Aldehyd in Betracht, dessen Menge titrimetrisch festgestellt wird. Daher ist es hier gleichgültig, ob die Ameisensäure bei diesem Prozesse beständig ist, oder gleich weiter zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Aber die Boassche Gleichung stellt, worauf hingewiesen sei, nur einen Zerfall der Milchsäure ohne Oxydationserscheinung dar, und es ist schwer einzusehen, weshalb dieser Zerfall gerade in Gegenwart eines Oxydationsmittels, wenn dieses dabei gar nicht zur Geltung kommt, eintreten soll.

Er hat seine Methode speziell für die Bestimmung der Milchsäure in Mageninhalten ausgebildet. Diese schüttelt er mit Äther aus, in den die Spuren Milchsäure, die im Mageninhalt vorkommen, übergehen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende, die Milchsäure enthaltende Rückstand wird mit Wasser übergossen und oxydiert. Die Methode ist also auch für Milchsäure jeder anderen Herkunft verwendbar.

Das Oxydationsverfahren selbst zeigt folgendes Beispiel. 5 ccm einer Milchsäurelösung von 0,0235 g Gehalt werden nach Zugabe von 5 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) auf 50 ccm aufgefüllt. Alsdann setzt man

---

[1] *Ann.* 3. 144. — [2] *Ann.* 98. 139, siehe auch *D. R.-P.* 61815.
[3] Dingler, *polyt. Journ.* 187. 402. — [4] *J. B.* 1849. 312.
[5] *Deutsche medizin. Wochenschr.* 19. 942.

eine Messerspitze Braunstein zu, und destilliert bei kleiner Flamme und guter Kühlung. Das Destillat, welches den Aldehyd enthält, titriert man mit $^1/_{10}$ Normaljodlösung. Die Umrechnung des verbrauchten Jods auf Milchsäure ergab 0,02469 g Milchsäure.

Betrachten wir noch einige weitere Oxydationen mit Braunstein in saurer Lösung, die bis vor wenigen Jahren fast ausschliefslich zur Anwendung kam.

Schon Wöhler[1] oxydierte das Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$ zur Opiansäure $C_6H_2\langle(CHO)(COOH)(O.CH_3)(O.CH_3)$ in der Art, dafs er reines Narkotin in verdünnter Schwefelsäure löste, so dafs letztere in bedeutendem Überschufs war, nun Mangansuperoxyd zufügte und zum Sieden erhitzte. Die sogleich eintretende Reaktion giebt sich durch eine gelbe Färbung der Flüssigkeit und Kohlensäureentwickelung zu erkennen. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, als noch Gasentwickelung stattfindet, und fügt von Zeit zu Zeit noch Braunsteinpulver zu, so dafs auch von diesem ein Überschufs verbleibt, besonders aber mufs die Flüssigkeit bis zum Schlufs sauer sein. Das siedend heifse Filtrat setzt beim Erkalten die Opiansäure krystallisiert ab.

Schmidt und Wilhelm[2] versetzten eine siedende Lösung von 5 g Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ in 75 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure allmählich mit 7,5 g fein gepulvertem Braunstein, erhielten so lange im Sieden als Sauerstoffentwickelung bemerkbar war, und filtrierten hierauf. Nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Brei von Krystallen, die sich als Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$ erwiesen, während in der Mutterlauge sich das Hydrastinin $C_{11}H_{11}NO_2$ fand.

Das Resazurin $C_{12}H_7NO_4$, ein blauer Farbstoff der Resorcinreihe, konnte nach Nietzkis Anschauung sich aus Nitrosoresorcin und Resorcin

$$C_6H_5NO_3 + C_6H_6O_2 = C_{12}H_7NO_4 + H_2O + H_2$$

unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Wasserstoff bilden. Er versuchte deshalb die obige Reaktion in Gegenwart eines Oxydationsmittels durchzuführen. Es handelt sich also hier um Kondensation und gleichzeitige Oxydation. Der Erfolg entsprach seinen Erwartungen. Gleiche Moleküle Nitrosoresorcin und Resorcin wurden kalt in Alkohol gelöst, und etwa 1 Mol. geschlemmter Braunstein in der Lösung fein suspendiert. Unter Kühlung liefs er dann 2 Mol. Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt waren, zulaufen. Nach einiger Zeit wird die Lösung intensiv kirschrot, und sobald ein Tropfen auf Filtrierpapier beim Betupfen mit Ammoniak einen rein blauen Fleck ohne gelblichgrünen Rand, der vom unveränderten Nitrosoresorcin herrührt, bildet, filtriert man vom Braunstein ab und fällt mit Wasser. Rührt man den entstandenen braunroten Niederschlag mit nicht zu verdünnter Sodalösung an, so erstarrt nach einiger Zeit die anfangs entstehende blaue Lösung zu einem Brei von grünen Resazurinnatriumkrystallen. In der Mutterlauge befindet sich reichlich rotes Resorufinnatrium.

---

[1] *Ann.* 50. 2. — [2] *Ar.* 1888. 347.

Die Bildung des Resazurins vollzieht sich wohl nach folgendem Schema

Nitrosoresorcin + Resorcin = Resazurin $+ H_2O + H_2$.

Gehen wir nun zur Darstellung der aromatischen Aldehyde mittels Braunstein über, die technisch so aufserordentlich wichtig geworden ist.

Um von den Methylderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den entsprechenden Aldehyden zu gelangen, hat man bis zum Jahre 1897 stets, um gröfsere Mengen zu erhalten, einen Umweg einschlagen müssen. ETARD hat wohl mit Chromylchlorid (siehe dort), RENARD durch Elektrolyse und WALTER mit Luftsauerstoff die direkte Aldehydgewinnung erreicht, aber keine der drei Methoden kann auf grofse praktische Bedeutung Anspruch machen. Gewöhnlich führte man die Gruppe CH_3 der Seitenkette in CH_2Cl oder $CHCl_2$ über, um dann von diesen Chlorierungsprodukten aus den Aldehyd darzustellen. Dabei ist es unvermeidlich, dafs Chlor auch in den Kern kommt, und die so entstehenden Nebenprodukte sind meist schwer wieder zu entfernen. Während dieser Übelstand beim Benzaldehyd weniger ins Gewicht fällt, tritt er bei komplizierteren Verbindungen sehr hervor. So sind die Toluolaldehyde, wie man sie aus gechlortem Xylol zu erhalten vermag, kaum von einander zu trennen.

Während früher nun durch direkte Oxydation der Methylgruppe aromatischer Körper fast immer nur Karbonsäuren erhalten wurden, gelingt es mit Mangansuperoxyd[1] in saurer Lösung die Karbonsäurebildung fast ganz zu vermeiden, falls dafür gesorgt wird, dafs bei der Oxydation ein grofser Überschufs der CH_3-Verbindung gegenwärtig ist. In dieser Weise können zahlreiche aromatische Aldehyde verschiedenster Natur dargestellt werden. Die besten Resultate werden mit regeneriertem Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhalten. So verfährt man zur Benzaldehydgewinnung folgendermafsen.

In einem mit Rührwerk versehenen Apparat mischt man 300 kg Toluol mit 700 kg Schwefelsäure von 65 $^0/_0$ und fügt langsam unter starkem Abkühlen 90 kg Mangansuperoxyd als feines Pulver zu. Die Temperatur wird bei ca. 40^0 gehalten. Nachdem sämmtlicher Braunstein zugesetzt ist, läfst man noch einige Zeit das Rührwerk in Gang, um die Reaktion zu Ende zu führen. Man destilliert dann mit Wasserdampf das Gemisch von Benzaldehyd und Toluol ab, und trennt diese hernach.

Während o-Chlorbenzaldehyd ebenso leicht erhalten wird, verläuft die Oxydation von Nitrotoluol schwieriger. Behandelt man die Xylole in gleicher Art bei einer Temperatur von 25^0, so geht die Oxydation noch leichter vor sich als mit dem Toluol. Wie viel bequemer ist also z. B. die Darstellung des Terephtalaldehyds auf diesem Wege, als dem von uns bereits angegebenen, der sich des Bleinitrats bedient.

[1] *D. R.-P.* 101 221.

Ursprünglich hatte man also angenommen, dafs es nötig ist, dafs der zu oxydierende Körper sich in einem erheblichen Überschufs[1] gegenüber dem Braunstein befinden müsse, doch ist das nicht der Fall, aber es ist dann vorteilhaft, wenn auch nicht unerläfslich, die Menge der Schwefelsäure zu vermehren. So lassen sich 5 kg Xylol mit 120 kg Schwefelsäure von 65 % und 17,5 kg regeneriertem Braunstein von 60 % bei 20° sehr gut oxydieren. Oder man mischt in einem mit gutem Rührwerk versehenen Apparat 25 g Methyl-p-kresol, 2930 g Wasser und 400 g Schwefelsäure von 66° B., hält die Temperatur auf 20° und giebt langsam 290 g trockenes Mangandioxyd von 60 % zu. Zum Schlufs fügt man 125 g Benzin zu, um die Oxydationsprodukte zu lösen, worauf man filtriert, und aus der oberen Schicht den Anisaldehyd mittels Bisulfit gewinnt.

Braunstein vermag aber sogar, wie neuerdings[2] gefunden wurde, auch ohne Anwesenheit von Schwefelsäure Ortho- und Paranitrotoluol in die entsprechenden Aldehyde überzuführen. Das Verfahren führt zu guten Ausbeuten, wenn man in einem mit Rührwerk versehenen Kessel z. B. 100 kg o-Nitrotoluol mit 60 kg fein gemahlenem Braunstein von 80 % 1—2 Stunden zum Kochen erhitzt, so dafs das sich durch die Reaktion bildende Wasser abdestillieren kann. Hernach wird das vorhandene Öl mit Wasserdampf übergetrieben und bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumbisulfit behandelt. Die wässerige Lösung wird sodann mit Alkali übersättigt, wodurch der reine Aldehyd in Freiheit gesetzt wird.

Ja auch stark erhitzter Braunstein allein führt Methylgruppen aromatischer Seitenketten in die Aldehydgruppe[3] über. So kommt man zu o- oder p-Nitrobenzaldehyd, wenn man o-Nitrotoluol oder p-Nitrotoluol dampfförmig über auf 210—215° erhitzten Braunstein leitet, und das Reaktionsprodukt mit Natriumbisulfitlösung schüttelt, worauf durch Übersättigen mit Alkali aus dieser Lösung der reine Aldehyd isoliert wird.

Auch zur Oxydation von Leukobasen ist Braunstein recht verwendbar. E. und O. Fischer[4] oxydierten schon vor mehr als 20 Jahren damit die Leukobase des Malachitgrüns, also das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, indem sie seine verdünnte, schwach schwefelsaure Lösung mit fein verteiltem Braunstein (oder Manganoxyd) in der Kälte behandelten.

Während es nun ohne Schwierigkeit möglich ist, diejenigen Leukobasen der Diamidotriphenylmethan- und Triamidotriphenylmethanreihe, deren Amidogruppen alkyliert sind, zu den entsprechenden Karbinolen (Farbstoffbasen) zu oxydieren, wofür wir auch Beispiele in diesem Abschnitt finden, z. B. also das erwähnte Tetramethyldiamidotriphenylmethan zu Malachitgrün, Hexamethyltriamidotriphenylmethan zu Hexamethyl-p-Rosanilin u. s. w., wollte es nicht gelingen, das Triamidotriphenylmethan (Paraleukanilin) und seine drei Homologen, das Triamidodiphenyltolylmethan, das Triamidoditolylphenylmethan und das Triamidotritolylmethan, zu den entsprechenden Karbinolen (Rosanilinbasen) zu oxydieren.[5] Renouf[6] hat deshalb versucht, die Acetylverbindungen zu

---

[1] *D. R.-P.* 107722. — [2] *Franz. Brev.* 294490. — [3] *Franz. Brev.* 294490.
[4] *B.* 12. 796. — [5] *Ann. Ch. Ph.* 194. 273. — [6] *B.* 16. 1303.

oxydieren, in der Hoffnung, hierbei die Oxydation auf das Methanwasserstoffatom zu beschränken. Wenn auch diese Oxydation zum Karbinol ziemlich glatt verläuft, ist doch das Verfahren umständlich. Ferner hat man die Oxydation mit verschiedenen anderen milden Oxydationsmitteln wie Arsensäure,[1] trockenen Metallhydroxyden,[2] Chloranil[3] durchzuführen versucht.

Zu brauchbaren Resultaten hat aber erst die Beobachtung geführt, dafs sich die Leukaniline leicht in Aceton[4] lösen, dafs sich diese Lösung ganz bedeutend mit Kochsalzlösung verdünnen läfst, ohne dafs Leukanilin ausfällt, und dafs nun in solchen Lösungen eine glatte Oxydation dieser Leukaniline zu Rosanilinen möglich ist. Man verfährt hierbei z. B. wie folgt:

Ein Rührkessel von ca. 100 Liter Inhalt, dessen Deckel mit einem Hahn nebst Kühlvorrichtung zum Abdestillieren des Acetons und mit einer Füllöffnung versehen ist, befindet sich in einem Wasserbad. Das Wasserbad enthält vorerst kaltes Wasser, welches zugleich als Kühlwasser dient. Der Kessel wird mit 10 kg Paraleukanilin und 15 kg Aceton beschickt. Durch einige Umdrehungen des Rührwerkes wird die Base in Lösung gebracht. Unter beständigem Rühren fügt man nun weiter hinzu 10—12 kg verdünnte Essigsäure, 10 Liter Kochsalzlösung, 2 kg Kochsalz und oxydiert innerhalb etwa einer halben Stunde mit der berechneten Menge Mangansuperoxyd entweder in Form von feingepulvertem Braunstein oder von Weldonschlamm. Man rührt noch etwa eine Stunde kalt, dann erwärmt man das Wasserbad auf 60—70°, wobei das Aceton abdestilliert. Im Kessel bleibt Parafuchsin zurück, gemengt mit basischen Mangansalzen und essigsäurehaltiger Kochsalzlösung. Letztere zieht man ab und kann sie für neue Operationen verwenden. Der Farbstoff wird durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser in Lösung gebracht, und aus den vereinigten Lösungen mit Kochsalz ausgefällt. Das Verfahren liefert nahezu theoretische Ausbeuten. Für die Homologen des Paraleukanilins ist es gleich gut brauchbar.

Wie weiter[5] gefunden wurde, kann man das Aceton auch durch Methyl- oder Äthylalkohol ersetzen. Beide Alkohole lösen die Leukanilinbasen in der Kälte nur sehr schwer, reichlich jedoch bei höherer Temperatur. Man ist daher bei ihrer Verwendung genötigt, bei höherer Temperatur zu oxydieren, und durch Rückflufskühlung das Abdestillieren der Alkohole vor vollendeter Oxydation zu hindern.

Körper, welche das Lösen in konzentrierter Schwefelsäure vertragen, scheinen in dieser Lösung besonders gut durch Braunstein oxydierbar zu sein, eine Methode des Arbeitens, die bisher in den wissenschaftlichen Laboratorien nicht zur Anwendung gekommen zu sein scheint. Die Lösungen pflegen nach der Oxydation auf Eis bezw. in Eiswasser gegossen zu werden. Um nun zu vermeiden, dafs in der so verdünnten Schwefelsäure der Braunstein nachträglich in unerwünschter Weise oxydierend wirkt, setzt man dem Eiswasser etwas Natriumbisulfitlösung als Reduktionsmittel zu.

Auch bei diesen Oxydationen mit Braunstein[6] in der konzentriert schwefelsauren Lösung bewährt sich wieder die schützende Kraft der Borsäure (siehe

---

[1] *Ann. Ch. Ph.* 194. 273. — [2] *D. R.-P.* 19484. — [3] *D. R.-P.* 11412.
[4] *D. R.-P.* 70905. — [5] *D. R.-P.* 72032. — [6] *D. R.-P.* 102638.

auch die Oxydation mit Schwefelsäure selbst und mit Salpetersäure in ihrer Gegenwart). Z. B. trägt man in eine Lösung von 10 kg Anthragallol

CO OH
OH
OH
CO

und 10 kg Borsäure in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. unter gutem Rühren nach und nach 10 kg Braunstein ein, indem man dafür Sorge trägt, daſs die Temperatur nicht über 30° steigt. Die Oxydation des Anthragallols zum Tetraoxyanthrachinon

CO OH
OH
OH
CO OH

verläuft auch hier ziemlich schnell und ist beendet, sobald sich eine Probe in verdünnter Natronlauge rot löst. Die Aufarbeitung der Schmelze siehe bei der Schwefelsäureoxydation.

Braunstein in konzentrierter Schwefelsäure hat auch zur Oxydation von Anthrachryson

CO OH
HO
OH
OH CO

zu Hexaoxyanthrachinon

OH CO OH
HO
OH
OH CO OH

gedient, eine Methode, die, wie wir bei den Schwefelsäureoxydationen sehen werden, bald überholt worden ist.

10 kg trockenes Anthrachryson[1] werden dazu mit 200 kg Schwefelsäure von 66° B. und 15 kg gemahlenem Braunstein auf 150—180° erhitzt, bis eine in Schwefelsäure gegossene Probe durch ihre Farbe, die Fluorescenz und das Absorptionsspektrum die vollständige Umwandlung des Anthrachrysons in Hexaoxyanthrachinon zu erkennen giebt. Man gieſst hierauf die Schmelze in Wasser, filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff ab und reinigt ihn durch Umlösen.

Vermehrt man die Menge des angewendeten Oxydationsmittels und verlängert die Reaktionsdauer, so gelingt die Reaktion auch bei niedriger Tem-

[1] *D. R.-P.* 68123.

peratur, führt aber zum Dichinon, das nachträglich reduziert werden mufs. Man löst dazu 10 kg Anthrachryson in 300 kg Schwefelsäure von 66° B. und trägt 22 kg 90prozentigen Braunstein unter gutem Umrühren ein. Man läfst die Reaktionstemperatur 35° nicht übersteigen, nimmt von Zeit zu Zeit eine Probe, verarbeitet dieselbe mittels schwefliger Säure zu Hexaoxyanthrachinon, und prüft die schwefelsaure Lösung desselben im Spektroskop. Sobald nur noch das Absorptionsspektrum des Hexaoxyanthrachinons auftritt, giefst man die Reaktionsmasse auf Eis und filtriert das ausgeschiedene Anthradichinon ab, welche man durch Erhitzen mit Reduktionsmitteln in Hexaoxyanthrachinon überführt.[1]

Auf diesem Wege kann man auch Tetraoxyanthrachinondisulfosäure in Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren überführen. Dazu wird die Tetraoxyanthrachinondisulfosäure[2] aus Anthraflavinsäure in Form ihres sauren Kaliumsalzes in der 10—20fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° gelöst und in die gut gekühlte Lösung etwas mehr als die einem Molekül entsprechende Menge fein gepulverter Braunstein langsam eingerührt. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion, indem sich die Schmelze rein und intensiv blau färbt. Zur Vollendung der Reaktion rührt man die Masse einige Stunden unter Kühlung und dann 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gut durch, giefst sie in die genügende Menge Wasser und kocht nach eventuellem Zusatz von Bisulfit auf. Aus der filtrierten Lösung wird durch Chlorkalium das saure Kaliumsalz der Pentaoxyanthrachinondisulfosäure abgeschieden. Übrigens gelingt diese Oxydation auch, wenn man zur konzentrierten schwefelsauren Lösung der Tetraanthrachinondisulfosäure 1 Mol. Salpetersäure setzt.

Der allgemeinen Regel folgend, welche wir bei den Oxydationsverfahren mit rauchender Schwefelsäure näher kennen lernen, werden, dafs diejenigen Oxyanthrachinone, die eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung zu einer der Karbonylgruppen enthalten, durch rauchende Schwefelsäure zu Polyoxyanthrachinonen oxydiert werden, folgt auch das Oxychrysazin

OH
—CO— OH
—CO—
OH

und so geht es durch Schwefelsäureanhydrid in ein höher hydroxyliertes Derivat über.

Oxydiert man es dagegen mit Schwefelsäure und Braunstein, so kommt man je nach der Art des Verfahrens zu verschiedenen Anthradichinonen, also zu Zwischenprodukten.

10 kg Oxychrysazin[3] werden z. B. in 200 kg Schwefelsäure gelöst und unter gutem Umrühren 12 kg feingepulverter Braunstein von 90% MnO_2-Gehalt eingetragen, indem man die Temperatur nicht über 20—25° steigen läfst. Man giefst die Schmelze in Wasser, worauf sich dann das Anthradichinon abscheidet.

Verwendet man aber zur Oxydation 16 kg Braunstein und hält die Tem-

---

[1] *D. R.-P.* 68123. — [2] *D. R.-P.* 111919. — [3] *D. R-P.* 68114.

peratur auf 50—60°, so bekommt man direkt aus dem Oxychrysazin die Chinone der Hexaoxyanthrachinone. (Diese Chinone lassen sich durch schweflige Säure, also Kochen mit Natriumbisulfit, wie beim vorangehenden Verfahren in Hydroxylderivate, also ebenfalls Polyoxyanthrachinone, überführen.)

Die Azofarbstoffe der Benzidinreihe sind bis zum Jahre 1895 technisch nur in der Weise dargestellt worden, dafs man Tetrazodiphenyl, Tetrazodiphenoläther u. s. w. auf Phenole Amine oder Amidophenole bezw. deren Sulfo- oder Karbonsäuren einwirken liefs. Damals[1] wurde ein neues Verfahren zur Darstellung der genannten Azofarbstoffe durch Oxydation je zweier Moleküle der entsprechenden einfachen Azofarbstoffe, welche sich vom Anilin u. s. w. ableiten, gefunden. Die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung

$$+ \begin{matrix} HX{-}N{=}N{-}Y \\ HX{-}N{=}N{-}Y \end{matrix} + O = \begin{matrix} X{-}N{=}N{-}Y \\ | \\ X{-}N{=}N{-}Y \end{matrix} + H_2O$$

und ist eine sehr allgemeine, indem X sowohl den Rest des Anilins selbst als auch denjenigen des o-Toluidins, o-Anisidins u. s. w., also von Basen mit freier Parastellung und Y sowohl α- wie β-Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, Salicylsäure u. dgl. bedeuten kann.

Als Oxydationsmittel bewährt sich am besten Braunstein, der in die Lösung des betreffenden Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure eingerührt wird. Je nach der Natur des angewendeten Farbstoffes erfolgt hierbei die Reaktion bereits in der Kälte, oder sie mufs durch Wärmezufuhr (z. B. Erhitzen auf dem Wasserbade) unterstützt werden. Ihr Fortschreiten ist an der Farbenveränderung der konzentriert schwefelsauren Lösung zu erkennen, indem an Stelle der vom Monoazofarbstoff herrührenden, z. B. gelbroten, Färbung diejenige des entsprechenden Disazofarbstoffs, z. B. eine blaue, auftritt.

Die Operation ist beendet, sobald successive Proben keine weitere Annäherung dieser Färbung an diejenige des anderweit dargestellten Disazofarbstoffes mehr ergeben. Die Aufarbeitung der in vorbeschriebener Weise erhaltenen Reaktionsmischungen erfolgt z. B. in der Art, dafs man sie auf Eis giefst, wobei der rohe Benzidinfarbstoff meist abgeschieden wird, und denselben von etwa unverändert gebliebenem Ausgangsmaterial auf Grund der verschiedenen Löslichkeit oder Aussalzbarkeit eventuell in Form der betreffenden Salze trennt.

So kommt man zu einem roten substantiven Farbstoff aus Anilinazonaphtionsäure, indem man 3,59 Teile von dieser in fein verteiltem Zustande in 30 Teile Schwefelsäure von 66° B. einrührt, und nachdem völlige Lösung eingetreten ist, mit 2 Teilen Braunstein von 50% Gehalt versetzt. Durch gute Aufsenkühlung wird Sorge getragen, dafs die Temperatur 20—25° nicht übersteigt. Nach ca. zwei Stunden ist die anfangs rote Lösung in ein Blauviolett bezw. Blau übergegangen, alsdann wird auf Eis gegossen und aufgearbeitet.

Im weiteren Verfolge dieses eigenartigen Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe, welches also auf der oxydativen Verkettung

---

[1] *D. R.-P.* 84893.

je zweier Moleküle eines einfachen, sich vom Anilin u. s. w. herleitenden Farbstoffes beruht, wurde gefunden, dafs die Verkettung der beiden einfachen Azofarbstoffmoleküle meist, wenn auch nicht stets, in der Parastellung zur ursprünglichen Amidogruppe erfolgt.

Als weiteres Beispiel sei die Oxydation des Farbstoffs Anilin-azo-$\beta_1 \alpha_4$-amidonaphtol-β_3-sulfosäure[1] (alkalisch kombiniert) angeführt. 11,5 Teile von ihm werden in 160 Teilen 66grädiger Schwefelsäure unter Kühlung eingerührt. Alsdann werden 5,2 Teile Braunstein von 80 % MnO_2 bei einer unter 0° liegenden Temperatur langsam unter Rühren eingetragen. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben, doch empfiehlt es sich, auch hier beim Aufgiefsen auf Eis dem letzteren behufs Bindung etwa überschüssigen Braunsteins so viel Natriumbisulfit zuzusetzen, dafs die Flüssigkeit zum Schlufs noch schwach nach schwefliger Säure riecht.

Nachdem anfänglich das Verfahren nur auf Monoazoverbindungen des Typus X·N:N·Y angewandt worden war, zeigte sich weiter, dafs eine entsprechende Oxydation auch bei Dis- und Polyazofarbstoffen ausführbar ist, sofern diese sich von den im vorangehenden bezeichneten ersten Componenten (Radikal X) ableiten. Sowohl 1. sekundäre Disazofarbstoffe[2] des Typus

$$X:N:N.Z.N:N.Y$$

(wo Z das Radikal eines Mittelkomponenten bedeutet, der weiter diazotierbare Amidoazoverbindungen liefert, z. B. α-Naphtylamin, Anilin); wie 2. primäre Disazofarbstoffe der Formel

$$\begin{matrix} X.N:N \\ X_1.N:N \end{matrix}\!\!>U$$

(wo U einen Endkomponenten bedeutet, welcher einen zweimaligen Eintritt einer Diazogruppe gestattet, z. B. m-Phenylendiamin, Resorcin, wo X_1 ein von X verschiedener Komponent ist, wie z. B. Sulfanilsäure, Naphtionsäure); wie 3. Polyazofarbstoffe, welche einem der beiden Typen oder beiden zugleich entsprechen, z. B.

$$\begin{matrix} X.N:N \\ X_1.N:N.Z.N:N \end{matrix}\!\!>U,$$

und 4. vom m-Phenylendiamin abgeleitete Diazofarbstoffe liefern durch oxydative Verkettung zweier Moleküle mittels des oxydablen Radikals X Farbstoffe der Benzidinreihe.

Die Oxydation eines Farbstoffes des Typus 1 wurde z. B. folgenderart ausgeführt:

10 Teile Amidoazobenzol-azo-β-naphtoldisulfosäure werden in 150 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei −5° eingerührt. Nach erfolgter Lösung werden unter fortgesetztem Rühren und Kühlen 3,0 Teile Braunstein von 80 % fein gemahlen eingetragen. Sobald die anfänglich gelblichrote Farbe der Lösung in ein Violett übergegangen ist, wird auf Eis gegossen, welchem zur Bindung eines etwaigen Überschusses an Mangansuperoxyd Natriumbisulfit zugesetzt ist. Die abgeschiedene neue Farbstoffsäure wird abfiltriert, ins Natriumsalz übergeführt und dieses durch Umlösen gereinigt.

[1] *D. R.-P.* 87976. — [2] *D. R.-P.* 88595.

Während dieses Verfahren der Natur der Sache nach Farbstoffe der Benzidinreihe aus zwei gleichen Molekülhälften, also symmetrisch konstruierte Moleküle, liefern mufs, kann man auf diesem Wege der Oxydation aber auch an Stelle je zweier Moleküle des Ausgangsmaterials ein Gemisch[1] gleicher Moleküle zweier voneinander verschiedener Azokörper der Anilinreihe (mit freier Parastellung) verketten, z. B. nach folgenden Gleichungen:

$$+\begin{matrix} X.N:N.Y \\ X_1.N:N.Y_1 \end{matrix} + O = \begin{matrix} X.N:N.Y \\ | \\ X_1.N:N.Y_1 \end{matrix} + H_2O$$

$$+\begin{matrix} X.N:N.Z.N:N.Y \\ X_2.N:N{-}Y_1 \end{matrix} + O = \begin{matrix} X.N:N.Z.N:N.Y \\ | \\ X_1.N:N.Y_1 \end{matrix} + H_2O.$$

Die Ausführung des Verfahrens entspricht ganz den vorangehend beschriebenen. Man löst also z. B. 9 Teile Anilin-azo-β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure und 9 Teile o-Toluidin-azo-α_1-naphtylamin-α_2-sulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure, oxydiert mit 9 Teilen Braunstein u. s. f.

Die Braunsteinoxydation, zu der wir jetzt kommen, zeigt uns auch hier die schützende Wirkung eines grofsen Schwefelsäureüberschusses auf Amidogruppen, die wir vom Nitrieren her kennen.

10 kg 1,5-Diamidoanthrachinon[2] werden nämlich in 300 kg Schwefelsäure von 60° B. eingerührt und durch langsames Eintragen von 15 kg fein gepulvertem Braunstein von 90% MnO_2-Gehalt oxydiert, wobei man Sorge trägt, dafs die Temperatur sich zwischen 30 und 40° bewegt. Die Schmelze färbt sich zuerst dunkelgrün und schliefslich dunkelblau. Nachdem die Oxydation beendet ist, was nach ca. 4—5 Stunden der Fall zu sein pflegt, wird die Schmelze in 2000 Liter Wasser, dem man 20 kg Natriumbisulfitlösung von 30° B. zugesetzt hat, eingetragen. Dieser Zusatz bewirkt hier wieder die Reduktion von Chinongruppen zu Hydrochinongruppen und hindert den Braunstein an Oxydationswirkungen in der verdünnten Lösung. Man erhitzt nun zum Kochen, filtriert und wäscht neutral. Aus dem schwarz gefärbten Niederschlage wird das Diamidoanthrachryson durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge isoliert. Der nach dem Behandeln mit verdünntem Alkali bleibende Rückstand besteht der Hauptmenge nach aus p-Diamidoanthrarufin. Man erhält letzteres durch weiteres Auskochen mit Alkali und schliefsliches Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rein.

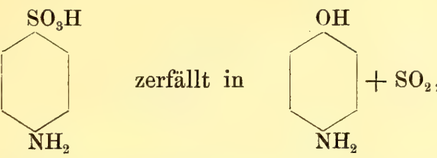
Wir kommen nun zu einer weiteren höchst merkwürdigen Leistung des Braunsteins in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, die der der Alkalischmelzen entspricht, indem er die Sulfogruppe mancher aromatischer Verbindungen durch Hydroxyl ersetzt, dabei aber, wohl infolge der grofsen Menge Schwefelsäure, die nebenbei vorhandene Amidogruppe unverändert läfst.

Wie nämlich Vidal[3] gefunden hat, wird in aromatischen Amidosulfosäuren, wenn man sie in konzentrierter Schwefelsäure löst, und Braunstein (Bleisuperoxyd, Bariumsuperoxyd u. s. w.) hinzufügt, die Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt, wobei sich schwefligsaures Gas entwickelt. Man ver-

---

[1] *D. R.-P.* 88595. — [2] *D. R.-P.* 106034. — [3] *Franz. Brev.* 275863.

reibt z. B. 85 kg p-Amidobenzolsulfosäure mit 350 kg Schwefelsäure von 66° B. und 70 kg Mangansuperoxyd. Hat man sodann auf 60° erwärmt, so schreitet die Reaktion von selbst fort, und die sich stark aufblähende Masse erstarrt beim Erkalten. Man löst hernach in wenig Wasser und fällt aus dem Filtrat das Mangan durch Alkali. Erneutes Filtrieren führt zur Lösung von p-Amidophenol



das nach dem Eindampfen auskrystallisiert. Ebenso verläuft die Reaktion mit m-Amidobenzolsulfosäure, Naphtionsäure, α- und β-Naphtylaminsulfosäuren u. s. f.

Nun noch eine ältere Beobachtung über den Einflufs von konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein auf das Benzol selbst, die ja von vornherein nicht viel erhoffen läfst. Als Carius[1] nämlich Kolben mit einem völlig erkalteten Gemisch von 600 g reiner Schwefelsäure und 120 ccm Wasser, 100 g Benzol und 100 g fein gepulvertem Braunstein beschickte und diese schüttelte, bis sich eine Emulsion bildete — wobei er durch Einstellen in Wasser dafür sorgte, dafs die Temperatur nicht über 20° stieg —, hatten sich nach einigen Tagen namentlich folgende Oxydationsprodukte gebildet: Ameisensäure, Benzoesäure und Phtalsäure. Eine sichere Erklärung dieses Vorganges ist bisher nicht gegeben worden.

Die Verwendbarkeit von Braunstein als Oxydationsmittel in Gegenwart von Alkali ersehen wir aus folgendem:

Wie Nietzki und Simon[2] fanden, läfst sich das asymmetrische Diamidodiphenylamin $C_{12}H_{13}N_3$ nicht zum Amidophenazin oxydieren. Unter dem Einflufs der meisten Oxydationsmittel nimmt die Lösung der Base eine braungelbe Färbung an. Der entstandene Körper zeigt jedoch nicht die Reaktionen des Amidophenazins. Die Darstellung eines fafsbaren Oxydationsproduktes gelang erst, als sie die Oxydation in ammoniakalischer Lösung vornahmen. Sie verfuhren dabei in der Weise, dafs 5 g Diamidodiphenylaminbase in 600 ccm Wasser gelöst und mit 5 g konzentriertem Ammoniak und 17 g 60 prozentigem Weldonbraunstein versetzt wurden. Die Flüssigkeit ward zum Sieden erhitzt und nach einstündigem Kochen heifs abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich braunrote glänzende Krystallblätter ab. Die gebildete Substanz, deren Menge etwa 50 % der angewendeten Base betragen mochte, konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol rein erhalten werden. Die Analyse zeigte, dafs die Formel des Oxydationsproduktes $C_{12}H_{10}N_2O$ ist.

Schliefslich sei noch erwähnt, dafs Donath[3] fand, dafs Alkohol, welcher in Dampfform über auf 150 bis 360° erhitzten Braunstein geleitet wird, grofsenteils in Aceton übergeht.

---

[1] *Ann.* 148. 51. — [2] *B.* 26. 2973.
[3] *Ch. Z.* 1888. 1191.

Brom.

Brom wird sowohl in wässeriger als auch in alkalischer Lösung zu Oxydationen verwendet und liefert oftmals Produkte, welche mit anderen Mitteln nicht zu erhalten sind.

Giefst man Brom in Natronlauge, so erhält man die gelbliche, zu Oxydationen geeignete alkalische Lösung. Da sie sich bei der Oxydation entfärbt, hat man hierin ein bequemes Mittel, um zu sehen, ob sie überhaupt einwirkt, indem man von ihr tropfenweise zu einer Probe der zu oxydierenden Substanz zusetzt. Von ganz besonderem Werte erweist sich die Bromoxydation als Abbaumittel, um von Amiden zu kohlenstoffärmeren Aminen zu kommen. Von dieser Reaktion hat die Synthese des Indigo, wie sie die badische Anilin- und Sodafabrik ausführt, ihren Ausgang genommen. Sodann hat sie zu glänzenden Resultaten in der Zuckergruppe geführt, und weiter ist sie besonders brauchbar als Mittel zur Dehydrogenisation hydrierter Benzolkarbonsäuren.

Bevor wir zu diesen drei wichtigsten Erfolgen der Bromoxydation übergehen, wollen wir einige Einzelfälle, in denen sie sich ebenfalls bewährt hat, anführen.

Rosenthal[1] löste 3,5 g Propylenpseudothioharnstoff in 200 ccm Wasser, neutralisierte mit Bromwasserstoffsäure und fügte 500 ccm Bromwasser hinzu, die eine Fällung hervorriefen. Dann ward so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung wieder klar geworden war und nur durch überschüssiges Brom rötlich gefärbt erschien. Nach dem Eindunsten hinterliefs sie einen Sirup, der in wenig heifsem Wasser gelöst wurde, aus dem sich beim Stehen Krystalle von β-Methyltaurokarbaminsäure ausschieden. Ausbeute 2,4 g.

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-S \\ \quad\ | \qquad\quad > C{=}NH \\ CH_2-NH \end{array} + H_2O + O_3 = \begin{array}{l} CH_3-CH-SO_3H \\ \quad\ | \\ CH_2-NH-CO-NH_2 \end{array}.$$

Man kann aber bei dieser Art der Oxydation sehr leicht zu bromhaltigen Körpern kommen, wie es Prager[2] bei einem Oxydationsversuch von n-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff erging.

Behrend und Roosen[3] übergossen 4 g Isobarbitursäure mit 30 ccm Wasser und fügten unter lebhaftem Umrühren so lange Brom zu, bis bleibende Rotfärbung eintrat. Aus der Lösung erhält man quantitativ teils durch Auskrystallisieren, teils durch Verdunsten über Schwefelsäure, das Oxydationsprodukt, die Isodialursäure

$$C_4H_4N_2O_3 + Br_2 + 3H_2O = \underbrace{(C_6H_4N_2O_4 + 2H_2O)}_{\text{Isodialursäure}} + 2HBr.$$

Fischer und Hess[4] oxydierten Methylindol durch Natriumhypobromit zu Methylpseudoisatinsäure; dabei bildet sich zuerst ein Halogenderivat des Methylindols, welches aber bei der Behandlung mit alkoholischem Kali direkt in ein Salz der Methylpseudoisatinsäure übergeht.

---

[1] *B.* 22. 2987. — [2] *B.* 22. 2993. — [3] *Ann.* 251. 242. — [4] *B.* 17. 563.

Oxydationen mit Brom in alkalischer Lösung vermögen geradezu quantitativ zu verlaufen, wie es die Angaben eines Patentes erweisen.[1] Danach werden 15 Teile Benzylidenaceton mit einer Lösung von 48 Teilen Brom in 650 Teilen 4prozentiger Natronlauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmt; sobald in der Flüssigkeit keine unterbromige Säure mehr nachgewiesen werden kann, hat sich die Umsetzung in Zimmtsäure vollzogen; sie verläuft nach der Gleichung

$$C_6H_5CH:CH.CO.CH_3 + 3NaOBr = C_6H_5CH:CH.COONa + CHBr_3 + 2NaOH.$$

Die Brauchbarkeit der Bromoxydation zur Gewinnung von krystallisierten Oxydationsprodukten aus Zucker hat HLASIWETZ[2] aufgefunden. Er erhitzte 1 Mol. Milchzucker mit 4 Mol. Brom und Wasser im Einschlufsrohr auf 100°, entbromte hernach durch Silberoxyd oder Bleioxyd, entfernte das gelöste Metall aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und konnte die Säure schliefslich in Form ihres Ammoniaksalzes krystallisiert erhalten. Später[3] erhielt er sie dann selbst krystallisiert und stellte die Zusammensetzung der „Isodiglykoläthylensäure" als der Formel $C_6H_{10}O_7$ entsprechend fest. Auch GRIESHAMMER[4] erhielt auf diesem Wege aus Rohrzucker mittels Brom eine Säure $C_6H_{10}O_7$. BLOMSTRAND[5] hat zu gleicher Zeit wie HLASIWETZ Oxydationsversuche mit Brom, und zwar auch an Körpern, denen wir jetzt einen ringförmigen Atomkomplex zuschreiben, gemacht. Seine Anschauungen über dessen Einwirkung auf diese, die dabei in Säuren übergehen sollten, sind jetzt nur noch historisch interessant.

FISCHER hat aber erst den wahren Wert dieses Oxydationsmittels für die Aufklärung der Verhältnisse und für Synthesen in der Zuckergruppe erkannt, und die beste Art seiner Verwendung für diesen Zweck festgestellt. Er kam z. B. mit MEYER[6] zur Laktobionsäure, als sie 1 Theil Milchzucker in 7 Teilen Wasser lösten und dazu bei Zimmertemperatur 1 Theil flüssiges Brom gaben. Bei öfterem Umschütteln löste sich das letztere im Laufe von 24 bis 48 Stunden. Nach weiteren 2 Tagen wird der gröfsere Teil des unveränderten Broms aus der lauwarmen Lösung durch einen starken Luftstrom ausgetrieben, und der Rest durch Einleiten von Schwefelwasserstoff $Br_2 + H_2S = 2HBr + S$ unter gleichzeitiger Kühlung zu Bromwasserstoff reduziert. Der gröfste Teil von diesem wurde durch Kochen mit Bleiweifs, der Rest mit Silberoxyd entfernt. Nach nochmaliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff bleibt schliefslich ein Filtrat, welches die Laktobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ enthält.

Die Gewinnung der Glycerose, also eines synthetischen Kohlehydrats, ermöglicht er[7] auf folgende Weise: Er löst 10 g Glycerin und 35 g krystallisierte Soda in 60 ccm warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab und giefst 15 g Brom hinzu. Dieses löst sich beim Umschütteln, und sofort beginnt die Entwickelung von Kohlensäure; die Reaktion ist nach einer halben Stunde beendet $C_3H_8O_3 + O = C_3H_6O_3 + H_2O$, und jetzt enthält die Lösung reichliche Menge von FEHLINGsche Lösung reduzierender Glycerose $C_3H_6O_3$. Sie aus dieser Lösung mittels Phenylhydrazin als Glycerosazon zu isolieren,

[1] *D. R.-P.* 21162. — [2] *Ann.* 119. 281. — [3] *Ann.* 122. 109.
[4] *Ar.* 1879. 193. — [5] *Ann.* 123. 250 (1862). — [6] *B.* 22. 362.
[7] *B.* 23. 2125 u. 20. 3385.

ist eine sehr schwere Aufgabe. Dagegen fand er in der Behandlung von Bleiglycerat mit trockenem Brom einen **Ersatz des Oxydationsverfahrens,** welches ihm fast reine Glycerose in befriedigender Ausbeute lieferte.

$$C_3H_6O_3Pb + 2Br = C_3H_6O_3 + PbBr_2.$$

Das Bleiglycerat, in welchem also an der Stelle der wegzuoxydierenden Wasserstoffatome sich Metall befindet, dessen Vereinigungsbestreben mit dem Halogen durch eine verhältnismäfsig einfache Umsetzung zu dem Produkt zu kommen gestattet, welches der Oxydationsprozefs nur schwierig liefert, erhielt er durch Einwirkung von bei 100° getrocknetem Bleihydroxyd auf 85prozentiges Glycerin in der Siedehitze, Ausfällen mit Alkohol u. s. w.

Bei Arbeiten, in denen er von Hexosen zu Pentosen zu kommen suchte, oxydierte Ruff[1] das erste Oxydationsprodukt der Glukose $C_6H_{12}O_6$ die Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$ in Form ihres Calciumsalzes durch Brom in Gegenwart von Bleikarbonat zur Arabinose $C_5H_{10}O_5$, deren Nachweis in Form des Oxims wir gleich mit angeben wollen.

30 g glukonsaures Calcium wurden in 600 ccm Wasser gelöst und mit 30 g Brom und 100 g Bleikarbonat, die mit 300 ccm Wasser aufgeschlemmt waren und zur Bindung der entstehenden Bromwasserstoffsäure dienten, bei gewöhnlicher Temperatur weggestellt. Bei öfterem Umschütteln löste sich das Brom rasch auf und war nach ca. 10 Stunden völlig verschwunden. Vom ausgeschiedenen Bromblei wurde abfiltriert und das gelöste Brom mit Silberoxyd entfernt. Die so erhaltene Lösung wurde im Vakuum auf ca. 150 ccm eingedampft, mit neutralem Bleiacetat und Bleiessig von den dadurch fällbaren Säuren und dann wieder mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und nun im Vakuum zum Sirup eingeengt, aus dem die Essigsäure mit Äther ausgewaschen wurde. Der Sirup wurde in Wasser gelöst und mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung versetzt, die aus 6,0 g Hydroxylaminchlorhydrat bereitet war. Nach einigen Stunden wurde der Überschufs an Hydroxylamin durch Quecksilberoxyd zerstört, das Quecksilber wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit von neuem im Vakuum vollständig eingedampft. Der Sirup wurde mit 200 ccm warmem 96procentigem Alkohol aufgenommen, wodurch die noch vorhandenen Calciumsalze gröfstenteils entfernt wurden, wieder eingedampft und wieder mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisierte dann das Arabinoseoxim.

Reformatzky[2] ist es nicht gelungen, das erste Oxyd des fünfwertigen Alkohols aus Diallylkarbinol $C_7H_{11}O(OH)_3$ nach dieser Methode weiter zu oxydieren. Vielleicht wäre zur Durchführung der Oxydation nötig, von einem geeigneten Derivat dieses Karbinols auszugehen.

Kiliani und Kleemann[3] oxydierten auf dem gleichen Wege Stärkezucker zu Glukonsäure. Sie versetzten dazu eine kalte Lösung von 1 Teil Stärkezucker in 5 Teilen Wasser mit 2 Teilen Brom und liefsen unter häufigem Umschütteln ca. 36 Stunden stehen, nach welcher Zeit alles flüssige Brom verschwunden war. Hierauf erhitzten sie die Flüssigkeit unter be-

---

[1] *B.* 31. 1574. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 41. 71. — [3] *B.* 17. 1298.

ständigem Rühren über freier Flamme bis zum Verschwinden des Bromgeruches. Nach dem Erkalten verdünnten sie wieder auf das ursprüngliche Volumen, bestimmten in einem abgemessenen Teil der Flüssigkeit den Bromgehalt, berechneten hieraus, wieviel Bleikarbonat zur Neutralisation der gesamten Bromwasserstoffsäure nötig sei, und fügten diese Quantität in kleinen Portionen zu der in einem Kolben befindlichen kalten Flüssigkeit, welche dann in einer Schale auf freiem Feuer auf die Hälfte eingedampft wurde. Nach 24 Stunden filtrierten sie vom Bromblei ab, das mit kaltem Wasser nachgewaschen wurde. Zum mit Wasser verdünnten Filtrat giebt man nunmehr soviel aufgeschlemmtes Silberoxyd, bis alles noch vorhandene Brom völlig ausgefällt ist, entfernt nach erneutem Filtrieren Reste von Silber und Blei durch Schwefelwasserstoff, und kocht die Lösung der jetzt als solche in ihr vorhandenen freien Glukonsäure mit kohlensaurem Kalk, wonach beim Erkalten der durch Eindampfen konzentrierten Flüssigkeit, wenn man 100 g Stärkezucker in Arbeit genommen hat, sich etwa 70 g rohes glukonsaures Calcium $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ ausscheiden.

Dafs die Bromoxydation auch für den Amidozucker das Glukosamin $C_6H_{11}O_5.NH_2$ erfolgreich verwendbar ist, haben Fischer und Tiemann[1] gezeigt. Um aus ihm die Chitaminsäure $C_6H_{11}O_6.NH_2$ darzustellen, versetzt man die Auflösung von 50 g bromwasserstoffsaurem Glukosamin in 500 ccm Wasser mit 100 g Brom und überläfst das Gemisch bei Zimmertemperatur längere Zeit in einer gut verstöpselten Flasche sich selbst. Bei öfterem Umschütteln geht das Brom nach einigen Tagen in Lösung. Man fügt dann von Zeit zu Zeit soviel Brom hinzu, dass ein kleiner Teil desselben immer ungelöst bleibt. Nach 2—3 Wochen wird die dunkelrote Flüssigkeit in einer Schale über freiem Feuer erhitzt, bis die Entfärbung der Lösung das Entweichen alles freien Broms anzeigt. Man läfst sodann erkalten, wobei das unangegriffene Glukosaminbromhydrat zum grösseren Teil auskrystallisiert. Die davon abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Wasser auf ca. 500 ccm verdünnt und behufs Entfernung der Bromwasserstoffsäure zuerst mit gefälltem Bleikarbonat und sodann mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt. Man filtriert und kocht die Rückstände mit Wasser aus. Dabei gehen etwas Blei und erheblichere Mengen von Silber in Lösung. Die in der Flüssigkeit vorhandenen reduzierenden organischen Verbindungen bewirken, dafs sich ein Teil des letzteren Metalles alsbald wieder abscheidet, wodurch eine Braunfärbung des Filtrats veranlafst wird. Die Ausbeute an Chitaminsäure wird durch die eintretende partielle Reduktion der gelösten Silberverbindungen nicht beeinträchtigt. Man entfernt aus dem Filtrat, gleichgültig, ob dasselbe sich braun färbt oder nicht, die gelösten Schwermetalle durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff.

Aus der gereinigten Lösung scheidet sich die Chitaminsäure bei gut geleiteter Operation bereits während des Eindampfens in Krystallen ab.

Wir kommen nun zur Dehydrogenisation hydrierter Benzolkarbonsäuren mittels Brom, welche Einhorn und Willstätter[2] aufgefunden haben.

v. Baeyer hat schon in seinen zahlreichen Arbeiten über die hydrierten Säuren als Oxydationsmittel für diesen Zweck konzentrierte Schwefelsäure,

[1] *B.* 27. 142. — [2] *Ann.* 280. 91.

verdünnte Schwefelsäure und gefälltes Mangansuperoxyd, sowie eine alkalische Ferricyankaliumlösung und Addition von Brom nebst nachheriger Abspaltung von Bromwasserstoff benutzt. Die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure ermöglichte den Abbau der Hexahydromellithsäure zur Benzoesäure. Die übrigen Oxydationsmittel liefsen sich hauptsächlich bei Dihydrobenzoldikarbonsäuren anwenden, die allgemein leicht in aromatische Karbonsäuren überzuführen sind, speziell Ferricyankalium auch bei einigen Tetrahydrosäuren. Markownikoff hat Hexahydrobenzoesäure durch Erhitzen mit entwässertem Kupfervitriol zu Benzoesäure oxydiert, während ihm diese an sich höchst unbequeme Methode bei den Hexahydrotoluylsäuren versagte. Während aber v. Baeyer die Tetrahydrophtalsäuren durch Kochen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung zu Terephtalsäure zu oxydieren vermochte, konstatierten Einhorn und Willstätter, dafs die Tetrahydro-p-toluylsäuren bei gleicher Behandlung mit Ferricyankalium nicht angegriffen werden. Bei ihren Bemühungen um eine brauchbarere Methode fanden sie dann, dafs sich zwar die Abspaltung des addierten Wasserstoffs bei der Δ^1-Tetrahydroparatoluylsäure durch Erwärmen mit Salpetersäure oder Erhitzen mit Jod erzielen liefs, aber nur mit sehr schlechter Ausbeute an Oxydationsprodukt. Dagegen gelang es ihnen durch Erhitzen mit Brom und zwar mit der theoretischen Menge von 4 Atomen die Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure und die Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure unter Abspaltung von Bromwasserstoff fast glatt in p-Toluylsäure bezw. Terephtalsäure überzuführen. Bei perhydrierten Säuren wie z. B. der Hexahydro-p-toluylsäure lieferte dieses rasch und bequem ausführbare Verfahren unter Verwendung von 6 Atomen Brom ebenso befriedigende Resultate.

Zur Dehydrogenisation der Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure wurden zur genauen Wägung der anzuwendenden Bromquantität ausgezogene Glaskügelchen tariert, mit Brom gefüllt, zugeschmolzen und gewogen. Auf die so bestimmte Menge wurde die erforderliche Quantität der Säure, also 1 Molekül Tetrahydrosäure auf 4 Atome Brom, berechnet und zusammen mit dem Kügelchen in das Einschlufsrohr gefüllt. Nach dem Zuschmelzen wurde das Bromkügelchen durch Schütteln zertrümmert. Nach zweistündigem Erhitzen auf 200° war Entfärbung eingetreten. Das Reaktionsprodukt war gröfstenteils krystallinisch. Es wurde mit Soda aufgenommen, und erwies sich nach nötiger Reinigung als p-Toluylsäure. Ausbeute 0,72 g aus 0,75 g Tetrahydrosäure. Sie war ein wenig halogenhaltig. Zu dessen Entfernung wurde sie einige Stunden auf dem Wasserbade mit Natriumamalgam behandelt, welches das Halogen herausnahm, die p-Toluylsäure aber nicht angreift.

Dieses Verfahren ist also ein Ersatzverfahren für die Oxydation. Denn statt den Wasserstoff aus den hydrierten Verbindungen, wie es vorher geschehen war, in Form von H_2O wegzuoxydieren, wird er hier als Bromwasserstoff herausgenommen.

Dagegen beruht der Abbau von Amiden zu kohlenstoffärmeren Aminen und Nitrilen auf einer durch das Brom herbeigeführten Oxydation in alkalischer Lösung. Er ist von Hofmann[1] aufgefunden worden. So erhält man aus dem Amid der Nonoxylsäure (aus Ricinusöl) das zugehörige Oktonitril, wenn man entsprechend der Gleichung

---

[1] *B.* 14. 2725.

$$C_8H_{17}-CO-NH_2 + 3Br_2 + 8NaOH = C_7H_{15}-CN + 6NaBr + Na_2CO_3 + 6H_2O$$

eine Mischung von 3 Mol. Brom und 1 Mol. Amid schnell in 10prozentige Natronlauge fliefsen läfst, bis zur Bildung einer gleichmäfsigen gelben Mischung umschüttelt und alsdann das gebildete Nitril[1] mit Wasserdampf übertreibt. Ausbeute höchstens 25—30 %. (Läfst man das Oktonitril 24 Stunden mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure stehen und giefst in Wasser, so erhält man das zugehörige Oktylamid, siehe Seite 693).

Von der Reihe mit 5 Kohlenstoffatomen an, entstehen direkt Amine, und so kommt man sehr bequem zum Methylamin[2] folgenderart. Eine Mischung von Acetamid und Brom (1 Mol. auf 1 Mol.) wird mit 10prozentiger Kalilauge bis zur Gelbfärbung versetzt. Nachdem die dreifache Menge Kalilauge in einer Retorte auf 60—70° erwärmt ist, läfst man erstere Lösung langsam einfliefsen, so dafs keine wesentliche weitere Temperaturerhöhung eintritt. Nach 10—15 Minuten ist die Umsetzung beendet, wobei durch Destillation über freiem Feuer das Methylamin, welches man zweckmäfsig in Salzsäure auffängt, übergetrieben wird. Ausbeute 87 % der Theorie.

Auch in der aromatischen Reihe ist das Verfahren brauchbar. Benzamid geht so in Anilin über. Weiter ist nach Hofmann[3] das bequemste Verfahren zur Darstellung von Benzylamin $C_6H_5-CH_2-NH_2$ folgendes. Das durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Cyankalium erhaltene Nitril löst man in Schwefelsäure. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man das Amid der Phenylessigsäure $C_6H_5-CH_2-CO.NH_2$. Von diesem übergiefst man 1 Mol. mit 1 Mol. Brom und setzt alsdann unter Umschütteln eine 5prozentige Lösung von Brom und Alkali zu, worauf beim Durchleiten von Wasserdampf reichliche Mengen von Benzylamin übergehen, das, wie alle so erhaltenen Körper, ein wenig bromhaltig ist.

Meyer[4] hat nach dem gleichen Verfahren Pikolinsäureamid $C_5H_4N-CO.NH_2$ in α-Amidopyridin $C_5H_4N.NH_2$ übergeführt.

Die Untersuchungen Hofmanns hatten also die eigenartige Wirkung alkalischer Bromlösungen auf Amide kennen gelehrt. Hoogewerf und van Dorp[5] fanden dann im Jahre 1890, dafs es auf diesem Wege auch gelingt, Phtalsäureimid in Anthranilsäure überzuführen. Mit der Phtalsäure als Ausgangsmaterial für die Anthranilsäure war, wie Brunck[6] mitteilt, als Rohstoff für die Indigosynthese, die von dieser Säure auszugehen beabsichtigt, nunmehr das Naphtalin und damit erst die sichere Grundlage für die grofse Indigofabrikation gewonnen. Denn vom Naphtalin, dem Ausgangsmaterial für die Phtalsäure, dessen Überführung in dieselbe wir bei den Schwefelsäureoxydationen finden, stehen genügende Mengen zu Gebote, um der Herstellung von künstlichem Indigo die nötige Menge Rohmaterial zu sichern. Das zweite praktisch durchgeführte Verfahren, das vom o-Nitrobenzaldehyd und damit vom Toluol ausgeht, ist dagegen hinsichtlich der darstellbaren Indigomenge von dem nur in verhältnismäfsig beschränktem Mafsstabe zu habenden Toluol abhängig. So ist Hofmanns Arbeit aus dem Jahre 1882 über den Abbau von Amiden Ausgang der Darstellung des synthetischen Indigo ge-

---

[1] *B.* 17. 1407. — [2] *B.* 15. 765. — [3] *B.* 18. 2738. — [4] *M. Ch.* 15. 172.
[5] *Recueil des trav. chim. des Pays-bas* 10. 6.
[6] *B.* 33. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses, Seite LXXIX.

worden. Weiterhin[1] sagt BRUNCK dann, dafs für die Oxydation des Phtalimids zu Anthranilsäure grofse Mengen Chlor erforderlich sind, wonach also in der Technik diese Oxydation mit alkalischer Chlorlösung ausgeführt wird.

Bromsäure.

Die Bromsäure scheint bisher für Oxydationszwecke organischer Körper kaum Verwendung gefunden zu haben. FEIT und KUBIERSCHKY[2] sagen von ihr, dafs sie zwar viele organische Stoffe in Kohlensäure und Wasser überführt, andere hingegen nicht völlig verbrennt, sondern anderweitig oxydiert. Für ihre oxydierende Kraft führen sie an, dafs sie feinverteilten Schwefel sehr energisch zu Schwefelsäure oxydiert. Setzt man nämlich zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kaliumbromat eine verdünnte Polysulfidlösung, so entsteht eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Dieser wird aber in wenigen Sekunden auch ohne Erwärmen oxydiert; Chlorsäure, Chromsäure, Permanganat, Salpetersäure, Bromwasser und Wasserstoffsuperoxyd bewirken dagegen eine völlige Oxydation erst nach längerem Digerieren in der Wärme. Danach sind vielleicht mit ihr erfreuliche Erfolge bei besonders schwer oxydierbaren organischen Körpern zu erzielen.

Chlor.

Chlor kann zu den gleichen Oxydationsprodukten wie Brom führen. Geschieht doch der technische Abbau des Phtalimids zur Anthranilsäure, wie wir soeben erfuhren, mittels Chlor in alkalischer Lösung. Weiter erhielten z. B. HLASIWETZ und HABERMANN,[3] vom Traubenzucker ausgehend, mit seiner Hilfe Glukonsäure. Zu ihrer Gewinnung leiteten sie mehrere Tage lang durch eine verdünnte, aus 100 g Substanz bereitete Traubenzuckerlösung Chlorgas. Nachdem der Überschufs desselben durch einen Luftstrom weggesogen war, entchlorten sie die Flüssigkeit mittels Silberoxyds, und durch Absättigen des Filtrats mit den Karbonaten des Bariums, Cadmiums, Calciums und Zinks kamen sie zu den entsprechenden Salzen der Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$. Auch die Gewinnung dieser Säure mittels Brom kennen wir bereits, und da das Zugiefsen flüssigen Broms weit bequemer als das Einleiten von Chlorgas ist, wird man im Laboratorium, wenn die Wirkung die gleiche ist, Brom vorziehen.

ZINCKE und KÜSTER oxydierten die $\gamma:\gamma$-Hexachlor-R-pentenoxykarbonsäure

$$\begin{array}{l} CCl-CCl_2 \diagdown \\ \| \qquad\qquad\quad > C.OH.COOH \\ CCl-CCl_2 \diagup \end{array}$$

in der Art, dafs sie sie in kaltem Wasser lösten, Chlor einleiteten und die Flüssigkeit dann langsam im Wasserbade unter weiterem Einleiten des Gases erwärmten. Bald tritt milchige Trübung ein, man erhitzt noch kurze Zeit und läfst dann erkalten, wobei sich eine krystallinische Masse absetzt, die sich aus Benzin umkrystallisieren läfst. Sie stellt in fast quantitativer Ausbeute das zur Säure gehörige Keton dar.

---

[1] *B.* 33. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses, Seite LXXXII.
[2] *Ch. Z.* 1891. 351. — [3] *Ann.* 155. 123.

Über eine oxydative Wirkung von Chlor in statu nascendi siehe beim Chloranil.

Chloranil.

Chloranil stellt man sich am besten nach folgender Angabe GRÄBES[1] dar, eine Methode, die uns eine unter Eliminierung zweier Amidogruppen verlaufende gleichzeitig oxydierende und chlorierende Wirkung von Chlor in statu nascendi kennen zu lernen Gelegenheit giebt.

100 g salzsaures p-Phenylendiamin werden mit 250 ccm Wasser und 800 ccm roher Salzsäure übergossen, oder man wendet 60 g gepulvertes p-Phenylendiamin

NH_2 (Benzolring) NH_2,

920—950 ccm Salzsäure und 170—180 ccm Wasser an. Das reichlich grofs zu wählende Gefäfs stellt man in Wasser von Lufttemperatur und fügt nun sehr allmählich 250 g Kaliumchlorat hinzu, welches am besten grob krystallisiert ist. Doch verfährt man dabei so langsam, dafs die Temperatur anfangs höchstens auf 35—40° steigt und sich später auf 20—30° hält. Am besten richtet man es so ein, dafs man das Kaliumchlorat im Laufe eines Tages einträgt. Man läfst dann über Nacht stehen und erwärmt am folgenden Tage bei gelinde steigender Temperatur allmählich auf 100°, bis alles Chlorat zersetzt ist. Hierauf filtriert man das Chloranil, Tetrachlorchinon,

O, Cl, Cl, Cl, Cl, O (Chinonring)

ab und wäscht es gut mit heifsem Wasser aus. Auf diese Art werden etwa 115 g rohes Chloranil erhalten, ein Gemisch von Tetrachlorchinon mit etwas Trichlorchinon.

Das Chloranil ist ein sehr mildes Oxydationsmittel.

Man benutzt es in Alkohol,[2] Eisessig[3] oder Äther gelöst, bezw. in alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Lösung. Dieses ist vielleicht ein besonderer Vorzug desselben, da nicht viele Oxydationsmittel in alkoholischer oder ätherischer Lösung verwandt werden können. Da es aufserdem auch bei hohen Temperaturen brauchbar ist, findet es in den Laboratorien vielleicht weniger Anwendung, als es verdient.

So versetzten V. MILLER und PLÖCHL,[4] nachdem Bleisuperoxyd, Brom und ähnliches nicht zum Ziele geführt hatten, die ätherische Lösung einer Leukobase mit einer ätherischen Chloranillösung, woraus alsbald eine tiefblaue Färbung entstand. Nach einiger Zeit schieden sich kupferglänzende Flocken

---

[1] *Ann.* 263. 23. — [2] *B.* 20. 515. — [3] *B.* 19. 760. — [4] *B.* 24. 1707.

aus, während das Filtrat davon grünen Farbstoff enthielt, der beim Verdunsten des Äthers in schön grünen Krusten zurückblieb, die für die Analyse genügend rein waren.

Ladenburg[1] kochte 8 g Hydrotropin in wässeriger Lösung mit 12,6 g Chloranil unter Rückflufskühlung so lange, bis das Oxydationsmittel fast vollständig verschwunden war. Dann wurde vom zurückgebliebenen Chloranil und dem bei der Oxydation aus ihm gebildeten Chlorhydrochinon filtriert, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand ward mit Natronlauge stark übersättigt und wiederholt mit grofsen Mengen Äther ausgeschüttelt. Nach der Destillation des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser bildete das Goldsalz grobkörnige Krystalle.

Chloranil kann auch zur Gewinnung von Farbstoffen aus Diaminen dienen. So erhält man durch Erhitzen von 3 kg p-Phenylendiamin[2] mit 1 kg Chloranil auf 150°, wenn man die Temperatur später allmählich auf 170—180° steigert, einen grünen Farbstoff. Die Oxydation ist beendet, sobald sich eine Probe in verdünnter Salzsäure mit grüner Farbe löst. Die erkaltete Schmelze wird gemahlen, durch Auskochen mit Wasser vom überschüssigen, nicht in Reaktion getretenen p-Phenylendiamin befreit, in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Aussalzen isoliert.

Früher hat es mehr als jetzt, wo billigere Mittel zu Gebote stehen, auch in der Technik zur Oxydation von Leukobasen gedient.

Dazu soll man Leukobasen[3] mit dem halben bis gleichen Gewicht Chloranil innigst mischen und längere Zeit auf 50—60° erwärmen. Die farblosen Basen der Rosanilinreihe sind dann in Farbstoffe übergegangen, die man z. B. so gewinnt, wie es für das Endprodukt des auf diesem Wege oxydierten Dimethylanilins[4] empfohlen wird. Man kocht nämlich die erhaltene Masse mit Natronlauge aus, löst die zurückbleibende Base in Salzsäure, fällt aus der Lösung den Farbstoff mit Kochsalz oder ähnlichem, und reinigt durch Umlösen.

Auch Malachitgrün[5] entsteht durch Erwärmen des von Chlorzink befreiten Kondensationsproduktes von Benzaldehyd und Dimethylanilin (siehe Seite 659) mit $^1/_2$—1 Teil Chloranil auf 50—60°. Aus der Farbstoffschmelze werden auch hier durch warme verdünnte Natronlauge das Chloranil, resp. seine Reduktionsprodukte, gechlorte Hydrochinone, entfernt.

Nach Levi wird die Leukobase des Thiophengrüns, das Tetramethyldiamidodiphenylthienylmethan, durch eine alkoholische Lösung des Chloranils in Thiophengrün übergeführt.

Chlorjod.

Chlorjod ist von Poirrier und Chappat[6] zur Oxydation von Methylanilin empfohlen werden. Man verwendet es entweder, nachdem es mit dem 5—6fachen seines Gewichtes an Wasser versetzt ist, oder benutzt ein dasselbe erzeugendes Gemisch. Nach der Spezialvorschrift sollen 100 Theile Methyl-

---

[1] *B.* 26. 1062. — [2] *D. R.-P.* 49969. — [3] *D. R.-P.* 11412.
[4] *D. R.-P.* 11811. — [5] *D. R.-P.* 11412. — [6] *Franz. Brev.* 71970.

anilin mit 20 Teilen Jod und 20 Teilen Kaliumchlorat behandelt, oder auf 1 Teil Methylanilin 3 Teile Jodquecksilber und 1 Teil Kaliumchlorat genommen worden.

Chlorkalk.

Chlorkalk findet als solcher oder in Gegenwart von Kobaltsalzen Verwendung (siehe übrigens auch weiterhin beim Natriumhypochlorit). Man wird ihn wohl immer in Wasser aufgeschwemmt oder das Filtrat hiervon verwenden, da sonst die Erfolge nicht sehr erfreuliche sein werden.

So wollten MEYER und BELLMANN[1] die oxydierende Wirkung von Chlorkalk auf Isatosäure bei Ausschlufs von Wasser untersuchen und schwemmten ihn zu dem Zweck in Chloroform auf. Sie erhielten viel Harz und daneben eine isomere Isatosäure.

PICTET und PATRY[2] oxydierten das Phenanthridin $C_{13}H_9N$, eine Base, die dem Einfluss oxydierender Agentien ungemein energisch widersteht, da sie weder bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, noch durch verdünnte Salpetersäure oder Kaliumpermanganat ein fassbares Produkt liefert, schliesslich erfolgreich mit einer Chlorkalklösung in Gegenwart eines Kobaltsalzes, wobei bekanntlich nascierender Sauerstoff auftritt. Sie verfuhren folgendermafsen:

1 g fein gepulvertes Phenanthridin wird in einem geräumigen, mit Rückflufskühler und Scheidetrichter versehenen Kolben eingetragen, und mit 500 ccm einer Chlorkalklösung übergossen, welche durch Schütteln von 1 Teil Chlorkalk mit 5 Teilen kaltem Wasser frisch bereitet worden ist. Das Gemisch wird über freier Flamme zum Sieden erhitzt und dann durch den Scheidetrichter tropfenweise eine 10 prozentige Lösung von salpetersaurem Kobalt zugegeben. Jeder Tropfen bewirkt eine heftige Reaktion unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung eines schwarzen Niederschlages von Kobalthydroxyd. Wenn der Zusatz der Kobaltlösung keine Reaktion mehr hervorruft, wird noch eine Stunde gekocht, erkalten lassen und filtriert. Auf dem Filter bleibt, mit dem Kobaltihydroxyd gemengt, das unlösliche Oxydationsprodukt des Phenanthridins. Dieselben werden durch Waschen mit warmem Alkohol oder besser durch Sublimation getrennt. Sollte etwas unverändertes Phenanthridin dem Oxydationsprodukte beigemengt sein, so wird dieses erst dann durch verdünnte Salzsäure entfernt. Das Oxydationsprodukt hat die Formel $C_{13}H_9NO$.

Nach dem gleichen Verfahren geht Akridin

CH ... N (Strukturformel) in Akridon CO ... NH (Strukturformel)

über.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 33. 29.
[2] *B.* 26. 1964.

Chlorsäure.

Die Chlorsäure ist ein selten benutztes Oxydationsmittel, weil sie die Körper gar zu leicht geradezu verbrennt, wie es PRAGER[1] beim n-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff beobachtete. Das Handelsprodukt enthält übrigens von seiner Darstellung her stets etwas Baryt, weil sie nur so gefahrlos ausführbar ist.

Chromsäure.

Die Chromsäure findet häufige Anwendung als Oxydationsmittel. Allerdings noch weit häufiger nicht als solche, wobei sie als Chromsäureanhydrid zugesetzt wird, sondern indem sie in den zu oxydierenden Lösungen aus ihren Salzen, als welche Kalium- und Natriumpyrochromat Verwendung finden, vermittelst Schwefelsäure freigemacht wird. Das Nähere über dieses „Chromsäuregemisch" finden wir bei den genannten Salzen. Dagegen werden wir in diesem Abschnitt ihre Verwendung in Form ihrer Verbindung mit organischen Basen mitbesprechen.

Die wässerige Lösung der Chromsäure muss, sobald sie oxydierend einwirkt, Chromoxyd ausfallen lassen.

Gelangt eine Lösung zur Oxydation, in der sich eine Säure bildet, und bildet die durch Oxydation entstandene Säure kein Salz mit dem Chromoxyd, so hat das nicht viel zu bedeuten, man filtriert eben hernach das Chromoxyd ab, wie wir aus folgendem Patent[2] sehen. Ihm zufolge sollen 24,6 kg Monocalciumsalz der Disulfosäure des m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylkarbinols in 200—300 Liter Wasser gelöst werden, worauf man zu der siedenden Lösung sehr langsam eine Lösung von 8 kg CrO_3 in Wasser setzt. Nach etwa 2 Stunden ist die Oxydation beendet. Man erkennt dies an der Abwesenheit von Chromsäure in einer Probe der Lösung. Von dem abgeschiedenen Chromhydroxyd wird abfiltrirt, und der neue blaue Farbstoff durch Eindampfen der Lösung zur Trockne gewonnen.

In den Laboratorien arbeitet man aber mit der Chromsäure wohl stets etwas anders, obgleich dieses Verfahren gewifs auch öfters in ihnen angebracht sein wird. Da verfährt man eigentlich bisher fast immer so, dafs man sie in Eisessig löst, oder dafs man wässerige Lösungen, zu denen man sie zu setzen beabsichtigt, mit Essigsäure oder Schwefelsäure ansäuert, die dann das entstehende Chromoxyd als Salz in Lösung halten. Auch Salzsäure benutzen manche für den Zweck. Die Möglichkeit der Bildung von Chlor lässt aber der letzteren Anwendung nicht sehr empfehlenswert erscheinen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure scheint ein genaues Einhalten der „molekularen Mengen" besonders empfehlenswert. Wenigstens berichtet HOLM,[3] dafs er, als er Dibromfluoren in eisessigsaurer Lösung genau mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrid oxydierte, ein Dibromfluorenketon vom Schmelzpunkt 142,5 erhielt. Wandte er aber einen geringen Überschufs von

---

[1] *B.* 22. 2993. — [2] *D. R.-P.* 60961. — [3] *B.* 16. 1081.

Chromsäure an, so entsteht die zweite bei 197° schmelzende Modifikation des Ketons.

Mit Eisessig arbeitet man nach KOLBE,[1] um eine ruhige Einwirkung zu erzielen, etwa so, dafs man die Chromsäure auf einen Trichter bringt, sie durch allmähliches Übergiefsen mit Eisessig löst und diese Lösung zu der zu oxydierenden Substanz fliefsen läfst.

Nach GRÄBE[2] löst man den zu oxydierenden Körper in einem Kölbchen in Eisessig auf, dessen Hals etwas verengt ist, an welcher Stelle sich ein Platinkonus befindet. Beim Sieden des Eisessigs wird die auf den Konus geschüttete Chromsäure allmählich gelöst und fliefst mit der kondensierten Essigsäure ins Kölbchen.

Sehr empfehlenswert ist das HAMMARSTENsche[3] Verfahren, welches darin besteht, dafs man den betreffenden Körper, der auf diese Art oxydierbar ist, in einem Kolben in Eisessig löst und dazu aus einer Bürette eine 10 procentige Lösung von Chromsäure im gleichen Material, etwa in Mengen von je 10 ccm, fliefsen läfst. Ein während des Umschwenkens in die Flüssigkeit gehaltenes Thermometer zeigt die Temperatur des Reaktionsgemisches an, die man passend zwischen 45 und 50° hält. Das auf erneute Zugabe des Oxydationsmittels nicht mehr erfolgende Steigen des Thermometers, sowie ein gleichzeitig eintretender Umschlag der grünen Farbe der Lösung in einen bräunlichen Ton zeigen das Ende des Prozesses an, und beim Eingiefsen in Wasser fällt in den meisten Fällen der neugebildete Körper sogleich aus.

DORSCH[4] löste die Verbindung, die er zu oxydieren beabsichtigte, in einer Kochflasche in Eisessig auf und kühlte in einer Kältemischung, bis der Eisessig anfing, an den Wänden zu erstarren. Sodann wurde der Kolben herausgenommen, die berechnete Menge Chromsäure hineingeschüttet und gut umgeschüttelt. Nach 12 Stunden, während welcher Zeit die Kältemischung sich allmählich bis zur Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde erst auf 40—50°, dann 70—80° erwärmt und schliefslich durch Eingiefsen in stark verdünnte kalte Schwefelsäure das Oxydationsprodukt abgeschieden.

Die Anwendung von Schwefelsäure zeigen folgende Verfahren.

MEYER[5] löste 10 g Orthotoluchinaldin in verdünnter Schwefelsäure und gab eine Mischung von 30 g CrO_3, 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser hinzu. Nach vier- bis fünftägigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Oxydation beendet. Darauf fällte er aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Chromoxyd mit Ammoniak, filtrierte und schlug im Filtrate die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Barythydrat nieder. Aus dem Rückstande, welchen das Filtrat vom Bariumsulfat beim Eindampfen hinterliefs, zog dann Alkohol die bei der Oxydation entstandene Säure aus.

SEITZ[6] versetzte die Lösung von 15 g β-α-Dimethylchinolin in 20 prozentiger Schwefelsäure mit einer erkalteten Mischung von 27 g Chromsäure in 38 g konzentrierter Schwefelsäure und 75 ccm Wasser und erhitzte auf dem Wasserbade. Das anfangs ausgefallene Chromat der Base wird scheinbar ziemlich rasch vom Oxydationsgemisch angegriffen, und nach zweitägigem Er-

[1] *J. pr. Ch.* 2. 30. 469. — [2] *Ann.* 201. 356. — [3] *B.* 14. 71.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 33. 45. — [5] *B.* 23. 2259. — [6] *B.* 23. 2257.

hitzen ist die Flüssigkeit rein grün geworden. Trotzdem ist aber noch ein grofser Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen. Nach dem Übersättigen mit Ammoniak ward dieser mit Wasserdampf übergetrieben, und das Filtrat vom Chromoxydhydrat zur Trockne abgedampft, wobei aber das durch die Oxydation an die Säure gebundene Ammoniak sich infolge von Dissoziation verflüchtigte. Diese, eine Methylchinolinkarbonsäure, wurde dem Rückstande schliefslich durch Alkohol entzogen.

Rohde[1] teilt mit, dafs, wenn man Py-α-β-Dimethylchinolin in schwefelsaurer Lösung einer Oxydation mit soviel Chromsäure unterwirft, als zur Oxydation einer Methylgruppe erforderlich ist, es unschwer gelingt, aus dem Oxydationsgemisch eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure abzuscheiden, welche sich als Monomethylchinolinkarbonsäure $C_9H_5N(CH_3)COOH$ erweist.

Nun ist es aber durchaus nicht immer gleichgültig, ob man in essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung arbeitet, wie aus den Untersuchungen von Fischer und van Loo[2] folgt.

Als sie β-Dichinolylin in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure, die sehr allmählich zugegeben wurde, längere Zeit gekocht hatten (auf 5 g wurde 15—20 Stunden gekocht), fiel durch starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser Metachinolinkarbonsäure aus.

Als sie aber β-Dichinolylin in Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Schwefelsäure und 1 Gewichtsteil Wasser) lösten und tropfenweise mit einer konzentrierten Chromsäurelösung versetzten, darauf die langsam in der Kälte vor sich gehende Oxydation schliefslich durch Erwärmen unterstützt hatten, schied sich beim Erkalten ein krystallisierter Körper ab, der sich nach dem Reinigen als Pyridilchinolinkarbonsäure erwies. Da in beiden Fällen dasselbe oxydierende Agens verwendet wurde, ist es also lediglich das Lösungsmittel, welches die Verschiedenheit des Resultates bewirkt. Das dürfte wohl auch bei der Oxydation der Alkaloïde mit Chromsäure, die ja in neuerer Zeit so häufig ausgeführt wird, zu berücksichtigen sein.

Man kann auch, wie Walter[3] gezeigt hat, wenn Basen im Oxydationsgemisch zu behandeln sind, diese an die Chromsäure binden und mit dem so erhaltenen Salze oxydieren. Wie man durch Zusammenoxydieren aromatischer Amine unter sich oder mit anderen Substanzen zu Chinolinen gelangt, haben wir z. B. bei der Schwefelsäurekondensation Seite 691 kennen gelernt, auf die entsprechende Art ist man zu Indaminen, Indophenolen u. s. w. gelangt. Charakteristisch für diese Reaktionen ist immer, dafs den beiden Körpern durch das Oxydationsmittel gleichzeitig Wasserstoff entzogen wird und labile Atomkomplexe entstehen, die sich leicht vereinigen. Walter hat nun auf diesem Wege benzylidenartige Verbindungen von Aldehyden durch Zusammenoxydieren aromatischer Alkohole mit primären aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren erhalten. Dabei ist das Vorteilhafte, dafs Ausbeuten erzielt werden, wie sie sonst infolge der leichten Weiteroxydierbarkeit der Aldehyde, wenn sie durch Oxydation der zugehörigen Alkohole und nachherige Abscheidung als Benzylidenverbindungen gewonnen werden, nicht zu erreichen sind, sowie dafs man zu vorher überhaupt nicht darstellbaren Aldehyden gelangen kann. So sollen 60 kg Benzidin in 60 kg Salzsäure und 500 Liter

[1] *B.* 22. 267. — [2] *B.* 19. 2474. — [3] *D. R.-P.* 118567.

Wasser gelöst werden, worauf man in die kalte Lösung eine solche aus 50 kg Kaliumpyrochromat, die vorher mit Soda neutralisiert wurde, zulaufen läfst, 3 Stunden rührt und das entstandene Benzidinchromat[1] $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2CrO_4$ abfiltriert. Man rührt es sodann in eine Lösung von 70 kg Homosaligenin $C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH_2.OH & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$ in 1200 Liter Wasser ein. Nach 12stündigem Rühren setzt man allmählich 70 kg mit 2 Teilen Wasser verdünnte Schwefelsäure zu und rührt, bis keine Chromsäure mehr nachweisbar ist, was weitere 12 Stunden erfordert. Der entstandene Niederschlag ist das Kondensationsprodukt des Homosalicylaldehyds mit dem Benzidin.

$$\begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_5-NH_2 \end{matrix} + 2C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ CH_2.OH \\ OH \end{cases} + 2O = \begin{matrix} C_6H_4-N=CH.C_6H_3.CH_3.OH \\ | \\ C_6H_4-N=CH.C_6H_3.CH_3.OH \end{matrix} + 4H_2O.$$

Zur Gewinnung des Aldehyds versetzt man ihn mit 50 kg Schwefelsäure, worauf der freie Aldehyd mit Wasserdämpfen übergeht. Man kann nun statt die aromatischen Alkohole als solche auch das Gemisch aus Formaldehyd und Phenolen oder sekundären Aminen der Benzolreihe, welches bekanntlich aromatische Alkohole liefert, direkt oxydieren und so zu den verschiedenartigsten Aldehyden kommen. So hat Walter auf diesem Wege auch den Monoäthyl-p-amidobenzaldehyd, den Dimethyl-p-amidobenzaldehyd u. s. w. dargestellt (siehe auch beim Kupferchlorid).

Während Walter die Aldehyde im Entstehungsmomente in einer ihren Benzylidenverbindungen entsprechenden Form festlegt, wurde bald nachher[2] empfohlen, sie in Form ihrer Anhydroverbindungen mit dem Essigsäureanhydrid[3] vor der Weiteroxydation zu schützen, aus der sie dann ebenfalls durch Verseifung frei gemacht werden. Auch dieses Verfahren ist allgemeinster Anwendung fähig, d. h. es gestattet Methylgruppen, wenn sie sich in der Seitenkette einer aromatischen Verbindung befinden, in die Aldehydgruppe überzuführen. Man trägt z. B. in eine Mischung von 100 kg Essigsäureanhydrid, 15 kg Schwefelsäure und 40 kg Eisessig 2,5 kg Metaxylol ein und giebt nach und nach unter gutem Rühren 10 kg Chromsäure zu. Durch Kühlung wird die Temperatur während der Dauer der Operation auf 0—10° gehalten. Die Reaktion ist vollendet, wenn sich in einer herausgenommenen Probe auf Zusatz von Wasser nach Zerstörung des überschüssigen Anhydrids ein weifser fester Körper abscheidet. Die Gesamtmenge wird nun in Eiswasser eingetragen. Das anfangs ölig ausfallende Produkt wird bald fest. Durch Umkrystallisieren erhält man reines Isophtalaldehydtetraacetat. Durch kurzes Kochen mit der vierfachen Menge 4—5prozentiger Salzsäure erhält man aus ihm den reinen Isophtalaldehyd. Vollkommen analog verhalten sich z. B. o-Nitrotoluol, o-Xylol und p-Xylol. Oder man setzt z. B. zu einer gut gekühlten Mischung von 40 Teilen Essigsäureanhydrid, 40 Teilen Eisessig und 15 Teilen konzentrierter Schwefelsäure 5 Teile p-Nitrotoluol,[4] worauf man 10 Teile Chromsäure mit der Vorsicht allmählich zugiebt, dafs die Temperatur

---

[1] *M. Ch.* 5. 193. — [2] *D.R.-P.* 121788. — [3] *Ann.* 146. 340 und *B.* 31. 1249.
[4] *Franz. Brev.* 295939.

nicht über 10° steigt. Die anfangs braunrote Flüssigkeit wird allmählich grün und ein Harz scheidet sich ab, worauf man in Eiswasser giefst, was zur Abscheidung des Diacetats des p-Nitrobenzaldehyds führt, welches aus Alkohol gut krystallisiert. Durch Kochen des Diacetats mit verdünnter Salzsäure erhält man den freien Aldehyd.

Chromylchlorid.

Das Chromylchlorid als oxydierendes Agens hat ETARD[1] eingeführt. Es hat bei seiner Auffindung deshalb grofses Interesse erregt, weil es das erste Reagens war, das die direkte Gewinnung von Aldehyden aus ringförmigen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten gestattet. Wäre nicht seine Herstellung an sich unbequem, das Arbeiten mit ihm schwierig und die Ausbeute an Aldehyd oft recht gering, und würde es nicht in manchen Fällen überhaupt versagen, es würde gewifs in den 20 Jahren, die seit der Auffindung dieser seiner Leistung verflossen sind, zu hoher Bedeutung gelangt sein. Nunmehr wird ihm diese durch die seit 5 Jahren bekannte, so leicht ausführbare Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden mit Braunstein und konzentrierter Schwefelsäure (siehe Seite 813) und durch andere neuere Verfahren in den meisten Fällen überhaupt streitig gemacht werden.

ETARD fand also bei seinen Untersuchungen, dafs ihm die merkwürdige Eigenschaft zukommt, Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe, die ohne Schaden ihrerseits substituiert sein können, in die Aldehydgruppe (siehe weiterhin einige Ausnahmen) überzuführen, dafs es somit beispielshalber Nitrotoluol zu Nitrobenzaldehyd zu oxydieren vermag. Als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion entsteht immer eine Verbindung von der Formel $x.2CrO_2Cl_2$, worin x einen aromatischen Kohlenwasserstoff bedeutet; diese verliert leicht 2HCl. Es bildet sich $x-2H.2CrO_2Cl$, welches, durch Wasser zersetzt, Aldehyde liefert. Manchmal wird aber bei der Reaktion auch der Kern angegriffen, dann bilden sich Chinone.

ETARD gewinnt das Chromylchlorid nach der Gleichung

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3H_2S_2O_7 = 2CrO_2Cl_2 + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 3H_2SO_4,$$

indem er rauchende Schwefelsäure, Kochsalz und Kaliumpyrochromat zur Darstellung von etwa 2 kg der Verbindung in einem Kolben von 4—5 Liter Kapazität im Verhältnis der Gleichung zusammengiebt. Während der Reaktion entweicht fortwährend Chlor. Die Destillation wird unterbrochen, wenn der Inhalt des Kolbens zu schäumen beginnt. Die Ausbeute beträgt dann 70% der Theorie. Der Verlust schreibt sich daher, dafs, wie das entweichende Chlor anzeigt, eine Nebenreaktion, deren Verlauf die Formel

$$6CrO_2Cl_2 + 3H_2S_2O_7 = 2[Cr_2(SO_4)_3] + 2CrO_3 + 12Cl + 3H_2O$$

ausdrückt, neben der Hauptgleichung herläuft.

Nach MOISSAN[2] läfst man Chlorwasserstoffgas auf in einer Röhre befindliche Chromsäure einwirken. Unter Bildung dunkelroter Dämpfe, die sich in der Vorlage zum Chromylchlorid (Siedep. 107°) verdichten, findet dessen Absorption statt.

---

[1] *Ann. Ch. Ph.* 1881. 218. — [2] *B. Par.* 43. 7.

Die Wirkung der unverdünnten Chlorchromsäure, wie das Chromylchlorid auch genannt wird, ist aufserordentlich heftig, wie es WALTER[1] zu seinem Schaden erfuhr, als er sie auf Äthylalkohol wirken lassen wollte. Die energische Reaktion führte zur Entzündung und Explosion des Gemisches, worüber er fast das Augenlicht verlor. Später hat noch CARSTANJEN[2] mit ihr gearbeitet, aber ohne grofsen Erfolg, da er Eisessig als Verdünnungsmittel benutzte. Das beste Verdünnungsmittel, und auf dieses kommt bei der Reaktion, wie es scheint, alles an, ist, wie ETARD gezeigt hat, der Schwefelkohlenstoff. Man löst nach ihm z. B. Toluol und Chromylchlorid zu je 10 % in Schwefelkohlenstoff und giefst dann allmählich die Säurelösung in die Toluollösung. Falls es nötig, kühlt man, da der Schwefelkohlenstoff nicht kochen soll.

Man setzt so lange zu, als noch Entfärbung eintritt, was besser ist, als die theoretische Menge zu nehmen. Der ausgefallene Niederschlag wird mit Wasser zersetzt und liefert Benzaldehyd. Nitrobenzol, so behandelt, wird nach ETARD zu Nitrochinon oxydiert, doch konnten HENDERSON und CAMPBELL[3] dieses durchaus nicht erhalten, ja glauben, dafs ETARD gar kein Nitrochinon, sondern p-Nitrobenzoesäure, die ihr Entstehen einem Nitrotoluolgehalt des Ausgangsmaterials verdankte, in Händen gehabt habe.

Es sollen hier noch die sehr genauen Angaben BORNEMANNS[4] über die Darstellung des Metatoluylaldehyds nach diesem Verfahren wiedergegeben werden, welche zugleich beweisen, dafs selbst die ETARDsche Art zu arbeiten, nicht jede Explosionsgefahr ausschliefst.

Er verdünnte 35 Teile reines Metaxylol, entsprechend etwas mehr als 1 Mol. und 100 Teile Chromylchlorid entsprechend 2 Mol. mit Schwefelkohlenstoff im Verhältnis von 15 : 100 und fügte die Chromylchloridlösung in Portionen von 10—15 g der Xylollösung hinzu. Nach einiger Zeit lagert sich am Boden des Gefäfses unter Verschwinden der roten Farbe ein krystallinischer brauner Niederschlag ab. Dabei tritt starke Erwärmung ein, weshalb gekühlt werden mufs. Es ist durchaus notwendig, im Anfange der Reaktion nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer schokoladebraunen Nüancierung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist; andernfalls können unliebsame Explosionen eintreten. Nach Verlauf von 7 Stunden konnte die letzte Portion hinzugegossen werden. Nach weiteren 12 Stunden hatte sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt, und war die überstehende Flüssigkeit fast farblos geworden. Nachdem er auf einem mit Glaswolle versehenen Trichter abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig gewaschen ist, bringt man ihn in einen Kolben, der auf dem Wasserbade angewärmt wird, während eine Luftpumpe den sich entwickelnden Schwefelkohlenstoff durch ein durch den Stopfen geführtes Rohr absaugt. 45 Minuten später war er in ein völlig trockenes, sehr hygroskopisches Pulver verwandelt. Längeres Erwärmen auf dem Wasserbade ist nicht ratsam, da dabei leicht eine stürmische Gasentwickelung eintritt, die den Kolben zersprengt. Die getrocknete Doppelverbindung wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser eingetragen und zerfällt dabei in Metatoluylaldehyd, Chromichlorid und Chrom-

---

[1] *Ann. Ch. Ph.* 66. 387. — [2] *J. pr. Ch.* 110. 51. — [3] *B.* 23. R. 497.
[4] *B.* 17. 1464.

säure. Da die letztere oxydierend auf den entstandenen Aldehyd einwirkt, ist es notwendig, sie entweder sofort durch Einleiten von schwefliger Säure zu zerstören und den Aldehyd unmittelbar darnach durch Destillation im Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäurehaltigen Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Äther zu entziehen. Behufs weiterer Reinigung führt man den Aldehyd in seine Natriumbisulfitverbindung über. Die ätherische Lösung wäre zu dem Zweck mit einer sehr konzentrierten Lösung des Bisulfits kräftig durchzuschütteln.

Nur bei Beachtung aller der angeführten Vorsichtsmafsregeln erhält man nach Bornemann befriedigende Resultate.

Richter[1] hat in ähnlicher Art den Paranitrobenzaldehyd dargestellt. Dagegen gelang es nicht, vom Dinitrotoluol ausgehend, mittels Chromylchlorid zum Dinitrobenzaldehyd zu kommen. Etard selbst giebt an, dafs sein Oxydationsmittel bei Säuren, wie Benzoesäure u. s. w. (und ebenso bei Essigsäure), zu keinem brauchbaren Resultate führt.

v. Miller und Rohde[2] erhielten, als sie Hydrozimtaldehyd genau nach dem Etardschen Verfahren aus Propylbenzol darstellen wollten, keine Spur von diesem, sondern das isomere Benzylmethylketon. Beim Behandeln von Isopropylbenzol nach dieser Methode bekamen sie Hydratropaaldehyd und Acetophenon. die sie mittels Bisulfit voneinander trennten.

Andererseits gelingt es ganz gut mit seiner Hilfe vom Thiotolen $C_4H_3S—CH_3$ zum Thiophenaldehyd $C_4H_3S—CHO$ zu kommen.

Wir ersehen aus folgendem, dafs auch seine technische Verwertung für nicht ausgeschlossen angesehen wird. Man soll nämlich, um zu Vanillin[3] zu kommen, vom Acetylkresol ausgehen. Zu ihm kommt man durch Erhitzen von bei 219—220° siedendem Kresol mit Essigsäureanhydrid und nachherige Rektifikation, bei der es zwischen 246—248° übergeht. Von diesem stellt man sich eine fünfprozentige Lösung in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform her, und setzt langsam unter Rühren, damit die Temperatur 40° nicht übersteigt, eine fünfprozentige Lösung von Chromylchlorid im gleichen Lösungsmittel zu. Die Menge soll entsprechend der von Etard für das Toluol angegebenen Gleichung genommen werden. Nach beendeter Reaktion scheiden sich am Boden feine Krystallnadeln von der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\O.CH_3\\O.C_2H_3O\end{cases} + 2\,CrO_2Cl_2$$

aus. Die abfiltrierten Krystalle werden mit Wasser übergossen, was zur Abscheidung eines Öles führt, welches gröfstenteils Acetylvanillin ist.

Eisenacetat.

Von dem Gedanken ausgehend, dafs auch im Pflanzenorganismus Hexosen in Pentosen übergehen, unternahm Ruff,[4] die Glukose resp. deren erstes, theoretisch mögliches Oxydationsprodukt, die Gluconsäure, in Form ihres Calciumsalzes durch basisches Ferriacetat im Sonnenlicht zu oxydieren.

[1] *B.* 19. 1061. — [2] *B.* 23. 1074. — [3] *Franz. Brev.* 250535. — [4] *B.* 15. 775.

Bei Verwendung von 1 Mol. basischem Ferriacetat (Pharm. germ. III) auf 1 Mol. glukonsaures Calcium erhielt er binnen 4 Tagen unter Entwickelung von Kohlensäure eine dunkelgelbe, FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducierende Flüssigkeit, aus der sich durch Destillation eine kleine Menge Ameisensäure isolieren liefs. Mit Ferricyankalium vom Eisen möglichst befreit, gab die Flüssigkeit mit Phenylhydrazin erhitzt eine reichliche Fällung von Osazonen, aus denen sich durch Umkrystallisieren aus Benzol und Wasser eine Fraktion vom Schmp. 162—163° isolieren liefs, die bei der Analyse auf ein Pentosazon nahe stimmende Zahlen gab. Im basischen Ferriacetat liegt also ein sehr milde wirkendes Oxydationsmittel vor. RUFF hat dann später, um mit gröfseren Mengen auf einmal arbeiten zu können, die Oxydation des glukonsauren Calciums zur Arabinose sowohl mit Brom und Bleikarbonat (siehe Seite 824) als auch mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisen (siehe beim Wasserstoffoxyd) ausgeführt.

Eisenchlorid.

Eisenchlorid verwendet man zu Oxydationszwecken meist in wässeriger Lösung, indem man mit dieser, wenn in der Kälte keine Reaktion eintritt, kocht. Aber auch Lösungen in Eisessig sind sehr brauchbar. Dabei ist jedoch zu beachten, dafs bei diesen Oxydationen nach der Gleichung

$$2FeCl_3 + H_2O = 2FeCl_2 + 2HCl + O$$

stets Salzsäure frei wird. In folgender Weise vermied v. BAEYER[1] diese sich als störend erweisende Nebeneigenschaft des Oxydationsmittels.

Zur Darstellung des Indoxanthinsäureesters eignet sich am besten die Oxydation des Indoxylsäureesters mittels Eisenchlorid, jedoch gehört diese Operation zu den delikatesten in der ganzen Indigogruppe, da die frei werdende Salzsäure den Indoxanthinsäureester zersetzt, und die Reaktion aufserdem bei einem intermediären Körper stehen bleiben kann. Zwecks Oxydation wurde 1 Teil Indoxylsäureester in 4 Teilen Aceton aufgelöst unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat aus 2 Teilen käuflichem krystallisiertem Eisenchlorid. Dies Gemenge wird auf 60° erwärmt, mit einer auf dieselbe Temperatur gebrachten Lösung von 4 Teilen krystallisiertem Eisenchlorid in 4 Teilen Aceton mit einem Mal versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Hierauf wird mit einer beträchtlichen Menge 60° warmen Wassers verdünnt und die gelb gewordene Lösung vom Eisenoxydhydrat abfiltriert und mit Äther ausgeschüttelt.

Wie GABRIEL[2] gefunden hat, werden Nitrosoverbindungen durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid glatt zu Stickoxyd und Aldehyden oxydiert, so liefert z. B. Nitrosomethyl-o-nitrobenzol o-Nitrobenzaldehyd

$$2C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2.NO} + O_2 = 2C_6H_4<^{NO_2}_{CHO} + N_2O + H_2O.$$

Zur Oxydation von Nitrosomethyl-o-amidobenzol zu Amidobenzaldehyd verfuhr er so, dafs er in Rücksicht auf die Gefahr, dafs der zu erwartende

[1] *B.* 31. 1574. — [2] *B.* 15. 2005.

Amidoaldehyd sogleich durch überschüssiges Oxydationsmittel weiteroxydiert werden würde, etwas weniger als die berechnete Menge Eisenchlorid verwandte. Sie kam als einprozentige saure Lösung zur Verwendung, die nach folgender Gleichung

$$2\,C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2.NO} + 4\,FeCl_3 + H_2O = 2\,C_6H_4<^{NH_2}_{CHO} + N_2O + 4\,FeCl_2 + 4\,HCl$$

wirkt. Dazu wurden in einem mit Kühler versehenen Kolben 1,5 g Nitrosomethylamidobenzol durch verdünnte warme Salzsäure gelöst, und dann etwa 1200 statt 1235 ccm Eisenlösung zugegeben. Beim Erwärmen bräunt sich die Flüssigkeit und schäumt, ehe sie ins Kochen gerät. Mit den Dämpfen geht dabei ein wenig Salicylaldehyd über. Verlassen den Kühler völlig geschmacklose Dämpfe, so macht man mit Natronlauge schwach alkalisch, wobei sich schwarzes Eisenoxydul bezw. -oxyduloxyd ausscheidet. Bei erneutem Sieden geht jetzt mit dem Dampf der Amidobenzaldehyd über, den man dem Destillat mittels Äther entzieht, welcher 0,5 g von ihm hinterläfst.

Wie Wichelhaus[1] festgestellt hat, kommt man folgender Art zum Di-β-naphtochinonoxyd. Man erwärmt 1 Teil β-Naphtochinon mit 4 Teilen Eisenchlorid, die in 40 Teilen Wasser gelöst sind, im Wasserbade. Dabei ist das Gefäfs bis über die Flüssigkeitsgrenze in das warme Wasser zu tauchen und stark zu schütteln, um das Zusammenballen des Chinons zu vermeiden. Schon bei 50^0 beginnt die Reaktion und nach einer Viertel- bis halben Stunde, erfüllt sich die Lösung plötzlich mit einem schweren, sandigen, gelben Pulver, welches sich schnell absetzt. Man filtriert, wäscht das Di-β-naphtochinonoxyd $C_{20}H_{10}O_5$ mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion, und dann noch einige Minuten auf dem Wasserbade mit Alkohol, worauf man aus Eisessig oder Aceton unkrystallisiert.

Wie aus Wichelhaus' Mitteilungen an anderer Stelle[2] folgt, kann auch unreines β-Naphtochinon nach dieser Methode folgender Art mit Erfolg oxydiert werden. 1 Teil unreines β-Naphtochinon wird mit Wasser angeschlemmt und unter fortwährendem Umrühren zu einer Lösung von 4 Theilen Eisenchlorid, die in 40 Teilen Wasser gelöst sind, bei einer Temperatur von 50—70^0 allmählich zugegeben. Man erwärmt so lange (ca. 3—4 Stunden) auf 70^0, bis eine Probe im Reagensglas beim Abkühlen das gebildete Oxyd rasch zu Boden fallen läfst und die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar ist; alsdann ist die Reaktion beendet. Das noch schwarzbraun aussehende Oxyd wird abgesaugt und durch öfteres Waschen mit Wasser möglichst vom überschüssigen Eisen befreit (Probe mit Ferrocyankalium). Dieses feuchte Produkt, welches noch Verunreinigungen enthält, wird mit viel Wasser längere Zeit gekocht unter vorsichtigem Zusatz von Sodalösung, bis eine abfiltrierte Probe eine dunkelrote klare Färbung angenommen hat. Durch Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der heifsen Lösung das Oxyd in fast reinem Zustande ab. Der Rückstand wird noch 2—3 mal ebenso, wie oben angegeben, ausgekocht. Ein Überschufs von Soda ist thunlichst zu vermeiden, weil dadurch auch die unreinen Nebenprodukte gelöst werden, so dafs das Oxyd dunkler und wieder verunreinigt wird.

Dianin hat schon früher in der Lösung von Eisenchlorid in Eisessig

---

[1] *D. R.-P.* 83042. — [2] *B.* 30. 2199.

ein ausgezeichnetes Mittel für die Oxydation von Naphtolen zu Dinaphtolen erkannt. Witt[1] löste daraufhin 10 g Paratolylnaphtylamin in 40 ccm Eisessig, mischte mit einer Lösung von 10 g festem Eisenchlorid in ebenfalls 40 ccm Eisessig, kochte kurze Zeit und kam so in der That zu dem gesuchten Körper der Dinaphtylreihe. Die Ausbeute betrug aber nur 4 g.

$$2\,C_{10}H_7.OH + 2\,FeCl_3 = C_{20}H_{12}(OH)_2 + 2\,HCl + 2\,FeCl_2.$$

(Chromsäure z. B. erzeugte weder in der Kälte noch in der Wärme Spuren der Dinaphtylbase.)

Für den vorliegenden Zweck sind also wässerige und Eisessiglösungen gleich gut verwendbar.

Behandelt man Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht direkt ein Sulfon, welches sich mit Eisenchlorid leicht zu einem Keton oxydieren läfst.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2.N-C_6H_4 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2.N-C_6H_4 \end{array} + SO_3 = \begin{array}{c} (CH_3)_2.N-C_6H_3 \\ \diagup\quad\diagdown \\ CH_2 \qquad SO_2 \\ \diagdown\quad\diagup \\ (CH_3)_2.N-C_6H_3 \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2.N-C_6H_3 \\ \diagup\quad\diagdown \\ CH_2 \qquad SO_2 \\ \diagdown\quad\diagup \\ (CH_3)_2.N-C_6H_3 \end{array} + O_2 = \begin{array}{c} (CH_3)_2.N-C_6H_3 \\ \diagup\quad\diagdown \\ CO \qquad SO_2 \\ \diagdown\quad\diagup \\ (CH_3)_2.N-C_6H_3 \end{array} + H_2O.$$

Man verfährt dazu so, dafs man 10 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan[2] allmählich in 50 kg rauchende Schwefelsäure von 20% SO_3 Gehalt einträgt. Nachdem alles gelöst ist, wird die Masse auf 150° erwärmt, und zwar so lange bis der in einer Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Ammoniak entstehende Niederschlag beim Kochen nicht mehr schmilzt. Nach beendeter Reaktion wird die Masse in Wasser einlaufen gelassen, und die Flüssigkeit alkalisch gemacht. Das Sulfon scheidet sich als flockiger Niederschlag ab, der beim Behandeln mit Eisenchlorid das Keton giebt.

Versetzt man nach Bamberger[3] eine wässerige alkoholische Lösung von Bromphenylhydroxylamin unter Eiskühlung mit Eisenchlorid, so lange noch eine Fällung entsteht, so erhält man nach der Gleichung

$$BrC_6H_4-N{<}^{H}_{OH} + O = BrC_6H_4-NO + H_2O$$

Bromnitrosobenzol BrC_6H_4-NO, welches durch Dampfdestillation leicht in Krystallen rein zu erhalten ist.

Eisenchlorid ist auch im stande aus leicht oxydablen Dihydrobasen zwei Wasserstoffatome herauszunehmen. So erhielt Fischer,[4] als er etwas Diphenyldihydrochinoxalin in heifsem Alkohol löste und etwas Eisenchlorid hinzufügte, eine dunkelrote Lösung, die sich nach ein paar Augenblicken entfärbte, worauf auf Wasserzusatz Diphenylchinoxalin auskrystallisierte.

---

[1] *B.* 21. 728. — [2] *D. R.-P.* 54621. — [3] *B.* 28. 1222. — [4] *B.* 24. 721.

Mit RUFF[1] zusammen hat er dann das Verhalten im Amidrest substituierter Dihydrochinoxaline gegen Eisenchlorid untersucht.

Als Beispiel wählte er das aus Benzoin und β-Phenyl-o-naphtylendiamin entstehende

$$\text{(Naphthalinring, } \alpha\text{)}-N(4)=C.C_6H_5\ (3);\quad \text{(}\beta\text{)}-N(C_6H_5)\ (1)-CH.C_6H_5\ (2)\ .$$

1, 2, 3-Triphenylätho-α-β-hydronaphtochinoxalin

Bei der Oxydation geht die Base glatt in die entsprechende Azoniumbase über, welcher man die Constitution

$$\text{(Naphthalinring, } \alpha\text{)}-N(4)=C-C_6H_5\ (3);\quad \text{(}\beta\text{)}-N(OH)(C_6H_5)\ (1)=C-C_6H_5\ (2)$$

1, 2, 3-Triphenylätho-α-β-naphtazoniumhydroxyd

zuerteilen mufs.

Man löst zu diesem Zwecke die Base in siedendem Alkohol und giebt zu der heifsen Lösung wässeriges Eisenchlorid im Überschufs hinzu. Die Lösung wird zunächst braunrot, dann hellgelb und scheidet nach wenigen Augenblicken ein eisenhaltiges Salz der Azoniumbase in Form glänzender, dunkler, braungelber Nadeln aus. Wird dieses Eisensalz in Wasser gelöst und dann mit überschüssigem Alkali versetzt, so extrahiert Äther die neugebildete Base, welche beim Abdestillieren des Äthers als eine krystallinische Masse zurückbleibt, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein ist.

Bei der Besprechung der Oxydation mit Bleisuperoxyd (siehe dort) erfuhren wir näheres (siehe auch die Oxydationen mit Persulfat) über die Verhältnisse bei der Oxydation von Amido- bezw. Amidooxyanthrachinondisulfosäure zu Polyoxyanthrachinondisulfosäure unter Verlust der Amidogruppe. Ein zu diesem Zwecke gleichfalls verwendbares Oxydationsmittel ist das Ferrichlorid.

Löst man 10 Teile saures Kaliumsalz der Diamidodisulfoanthraflavinsäure[2] in heifsem angesäuertem Wasser und versetzt mit der berechneten Menge Ferrichlorid, so ist nach kurzem Kochen die Lösung blaugrün gefärbt, und die Bildung der Tetraoxyanthrachinondisulfosäure, die man aus der filtrierten Lösung durch Aussalzen als saures Salz isoliert, beendigt.

Behandelt man eine Lösung von 233 kg o-dinitrodibenzylsulfanilsaurem Natrium[3]

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4-CH_2 \\ NO_2.C_6H_4-CH_2 \end{matrix}>N-C_6H_4.SO_3H + O = \begin{matrix} H \\ NO_2.C_6H_4 \end{matrix}>N-C_6H_4.SO_3H + NO_2.C_6H_4-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$$

[1] *B.* 24. 1871. — [2] *D. R.-P.* 104244. — [3] *D. R.-P.* 110173.

(siehe wegen der Reaktion auch beim Natriumpyrochromat) oder der äquivalenten Menge eines o-dinitrodibenzyltoluidin- oder o-dinitrodibenzylxylidinsulfosauren Salzes in 1500 Liter Wasser mit 820 kg Eisenchlorid von 40 %, und unterwirft das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation, so gehen mit ihm o-Nitrobenzaldehyd bezw. seine Isomeren über.

Eisenoxydhydrat.

Eisenoyxdhydrat[1] ist zur Oxydation von Leukobasen empfohlen worden. Eine innige Mischung z. B. von 1 Teil salzsaurem Leukanilin mit einem Überschufs von Eisenoxyhydrat soll in offenen oder geschlossenen Gefäfsen so lange auf 120—160° erhitzt werden, bis eine metallisch glänzende grüne Schmelze entstanden ist. Durch Auskochen der Masse mit Wasser geht der entstandene Farbstoff in Lösung, aus welcher er durch Aussalzen abgeschieden wird.

Hiernach ist anzunehmen, dafs alkalische Eisenoxydlösungen zu manchen Oxydationen brauchbar sein werden. Verwendung haben sie meines Wissens bisher nicht gefunden. Man erhält eine derartige Lösung z. B. durch Zusammenbringen von 1 Teil einer 20prozentigen Eisenchloridlösung mit 1 Teil einer 20prozentigen Weinsäurelösung und 4 Teilen 10prozentigem Ammoniak.

Eisenoxydsulfat.

Das Eisenoxydsulfat ist nach Art des Eisenchlorids zum Zusammenschweifsen von Einzelmolekülen zu Doppelmolekülen geeignet.

So hat Dianin auf diesem Wege Thymol in Dithymol

$$2\,C_{10}H_{14}O + Fe_2(SO_4)_3 = C_{20}H_{26}O_2 + 2\,FeSO_4 + H_2SO_4$$

übergeführt. Um die Lösung neutral zu halten, wird man ihr wohl am besten von vornherein Eisenoxydhydrat zufügen. Dianin hat, was sicher weniger gut ist, eine Natriumkarbonatlösung hierzu verwendet, da diese nicht sogleich mit zugegeben sondern nur portionsweise zugesetzt werden kann.

Dafs das Eisenoxydsulfat auch sonst zu Oxydationen brauchbar ist, ersehen wir aus folgendem.

20 kg Monocalciumsalz der Disulfosäure von m-Oxytetramethyldiamidotriphenylcarbinol (Tetramethyl-Patentblau) werden in etwa 2000 Liter Wasser gelöst. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt und langsam mit einer Lösung von 60 kg schwefelsaurem Eisenoxyd[2] in etwa 1000 Liter Wasser vermischt. Man erhält die Flüssigkeit ca. 3—4 Stunden im Sieden, trägt dann Schlemmkreide ein und kocht weiter, bis eine abfiltrierte Probe mit Ammoniak klar bleibt, also vollständig frei von Eisensalzen ist. Hierauf wird das Reaktionsgemisch filtriert, und der neue blaue Farbstoff durch Eindampfen der Lösung zur Trockne gewonnen. Weit befriedigendere Resultate giebt aber die Oxydation mit Chromsäure (siehe dort).

---

[1] *D. R.-P.* 19484. — [2] *D. R.-P.* 60961.

Hydroxylamin.

Oxydationswirkungen des Hydroxylamins sind öfters beobachtet worden. Doch sind sie meist unbeabsichtigte Nebenwirkungen bei der Darstellung von Oximen gewesen. Als direktes Oxydationsmittel kommt es bisher nicht in Betracht. Nach BILTZ[1] scheint aufserdem die Oxydationswirkung nicht dem freien Hydroxylamin sondern seinen Salzen zuzukommen. So zeigte er, dafs bei einer Oxydationswirkung des Hydroxylamins, in die gleichzeitig Alkohol mit eingriff,

$$\underset{\text{Triphenylvinylalkohol}}{C_{20}H_{16}O} + C_2H_5.OH + NH_4OCl = \underset{\text{Phenylbenzoinäthyläther}}{C_{22}H_{20}O_2} + H_2O + NH_4Cl,$$

das Hydroxylaminchlorhydrat in Salmiak übergegangen war. Und mit dieser Anschauung stimmen auch die folgenden Beobachtungen überein.

V. MEYER[2] teilt nämlich mit, dafs es auf das Oxanthranol

CH_2

CO

— die Verbindung wurde in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure 2—3 Stunden auf 160—170° erhitzt — wesentlich oxydierend wirkt, indem neben Salmiak Antrachinon

CO

CO

gebildet wird, von dem ein Teil gleichzeitig in eine Oximidoverbindung übergeht.

Krokonsäure[3] ist durch Hydroxylamin in das Pentoxim der Leukonsäure verwandelt worden, welchem Vorgange ebenfalls eine Oxydation zu Grunde liegt. Häufig geht aber seine Wirkung selbst unter den angegebenen Bedingungen in ganz anderer Richtung vor sich, auch hängt sie von der Menge der überschüssig angewandten Salzsäure ab. So fanden NIETZKI und KEHRMANN,[4] dafs salzsaures Hydroxylamin auf wässerige Hydrochinonlösung nur wenig reagiert, in Gegenwart von viel überschüfsiger Salzsäure bildet sich aber reichlich Chinondioxim $C_6H_4<^{NOH(1)}_{NOH(4)}$.

Jod.

Jod ist besonders zum Wegnehmen eines einzelnen am Schwefel sitzenden Wasserstoffatoms geeignet, wobei zugleich Zusammentritt zweier Reste

[1] *B.* 29. 2080. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 29. 497. — [3] *B.* 19. 305. — [4] *B.* 20. 614.

zu einem Molekül eintritt. So fand LOVEN,[1] dafs die α-Thiomilchsäure durch vorsichtige Oxydation und zwar am besten durch Jod (auch Eisenchlorid) in die Dithiodilaktylsäure übergeht.

$$2\,CH_3{-}CH(SH){-}COOH + J_2 = \begin{array}{l} S{-}CH{-}CH_3{-}COOH \\ | \\ S{-}CH{-}CH_3{-}COOH \end{array} + 2\,HJ.$$

JACOBSON und SCHENKE[2] verwendeten dieses Ersatzverfahren für eine eigentliche Oxydation so, dafs sie das Thiocarbamidocumenol

$$2\ (CH_3)_3C_6H{<}\begin{array}{l}O\\N\end{array}{>}C{-}SH + 2\,J = (CH_3)_3C_6H{<}\begin{array}{l}O\\N\end{array}{>}C{-}S{-}S{-}C{<}\begin{array}{l}O\\N\end{array}{>}C_6H(CH_3)_3 + 2\,HJ$$

erst ins Natriumsalz verwandelten, und auf dieses in alkoholischer Lösung Jod einwirken lassen. Nach 24 Stunden hatte sich das Disulfür in Krystallen abgeschieden.

Erhitzt man Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ mit Jod, so wird nach KEKULÉ[3] neben anderen Kohlenwasserstoffen auch Cymol $C_{10}H_{14}$ gebildet. Das Jod wirkt hier also ähnlich dehydrogenisierend wie wir es vom Brom in Bezug auf hydrierte Benzolkarbonsäuren hörten. Nur sind hier die Ausbeuten im Gegensatz zum Bromverfahren ganz ungenügende.

Kaliumbichromat siehe Kaliumpyrochromat.

Kaliumchlorat.

Kaliumchlorat wird in den Laboratorien fast nur in Gegenwart von Salzsäure als Oxydationsmittel verwendet.

Seine ausgezeichnete Wirkung zum Oxydieren von bei hoher Temperatur in statu nascendi freiwerdendem Wasserstoff ist eigentlich nur für die Alizarinschmelze bekannt, siehe das nähere darüber Seite 264, und doch mag es so manchen weiteren Fall geben, in welchem es z. B. auch zum Dehydrieren hydrierter sonstiger ringförmiger Atomkomplexe mit Erfolg herangezogen werden, oder ganz wie in der Alizarinschmelze ihrer Hydrierung entgegen wirken könnte. Wie sehr Zugabe richtiger Oxydationsmittel gerade die Ausbeute bei Synthesen ringförmiger Atomkomplexe zu verbessern vermag, haben wir z. B. auch bei der Chinolinsynthese nach KNÜPPEL unter Verwendung von Arsensäure Seite 692 kennen gelernt.

Nicht vergessen wollen wir, dafs ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure statt oxydierend auch chlorierend wirken kann (siehe Seite 335).

Ausführlich kennen gelernt haben wir bereits Seite 829 seine Verwendung zur Überführung von Phenylendiamin in Tetrachlorchinon, ein Fall, in welchem es chlorierend und oxydierend zugleich wirkt.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 29. 372. — [2] *B.* 22. 3238. — [3] *B.* 6. 437.

Wenn sich Theobromin[1] auch ganz gut mit Chlor oxydieren läſst, so geht seine Oxydation doch weit besser mit Kaliumchlorat und Salzsäure vor sich, und um zur Oxy-3,7-Dimethylharnsäure zu kommen, trägt man nach Clemm[2] in 8 Teile Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 15 Teile Wasser, worin 5 Teile Theobromin suspendiert sind, allmählich unter Erwärmung auf 40—50° $2^1/_2$ Teile chlorsaures Kalium ein, worauf sich die Base fast vollkommen auflöst und eine Lösung von Methylalloxan entsteht. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich jedoch die Oxy-3,7-Dimethylharnsäure grob krystallinisch aus. Ihre Menge vermehrt sich beim Abkühlen; im ganzen beträgt sie etwa 10 % des angewandten Theobromins. Der neue Körper wird durch Umkrystallisieren aus etwa 12 Teilen heiſsen Wassers gereinigt. Dabei ist aber längeres Erhitzen zu vermeiden, weil sonst Umwandlung in die Isoverbindung stattfindet.

Prager[3] löste z. B. 5 g n-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff in 50 ccm eines aus gleichen Teilen roher Salzsäure und Wasser hergestellten Gemisches, fügte die äquivalente Menge Kaliumchlorat (1 Mol. $KClO_3$ auf 1 Mol. Basis) unter geringem Erwärmen hinzu, worauf sich das Oxydationsprodukt nach längerem Stehen der Flüssigkeit teils in weiſsen Nadeln, teils als braunes Harz abschied, welches beim Behandeln mit Alkohol ebenfalls die weiſsen Krystalle gab.

Andreasch[4] übergoſs 5 g Sulfhydantoin mit 50 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,08 und trug 4,2 g Kaliumchlorat in 5 Portionen ein. Eine etwaige zu heftige von Chlorentwickelung begleitete Reaktion verhinderte er durch sofortiges Abkühlen. Beim Einhalten dieser Vorsichtsmaſsregel löste sich alles ohne merkbare Gasentwickelung, und die farblose Flüssigkeit trübte sich bald durch ein abgeschiedenes Krystallmehl. Nach der Gleichung

$$C_3H_4N_2SO + H_2O + 3O = C_3H_6N_2SO_5$$

war das Sulfhydantoin zur Karbamidsulfonessigsäure oxydiert worden. Die Ausbeute an Kaliumsalz betrug im Durchschnitt 70 % vom Gewichte des verwendeten Sulfhydantoins, doch müssen die angegebenen Bedingungen genau eingehalten werden, da sonst oft gar kein Kaliumsalz erhalten wird, indem die Reaktion in anderer Richtung verläuft.

Kaliumferricyanid.

Ursprünglich hatte Boudault[5] das Cyan als Oxydationsmittel verwenden wollen, indem er eine dem Chlor entsprechende Wirkung von ihm erwartete. Bei der Unbeständigkeit des Cyans unter dem Einfluſs von Wasser, vermochte er aber zuverlässige Resultate nicht zu erzielen, und so ging er zu einem Körper über, von dem er annahm, daſs er in Folge des nur lose gebundenen Cyans ebenfalls Oxydationswirkungen ausüben könne, und als solcher schien ihm das Kaliumferricyanid, mit seinem Bestreben in Gegenwart von Alkali wieder in Ferrocyanid überzugehen,

---

[1] *Ann.* 215. 304. — [2] *B.* 31. 1450. — [3] *B.* 22. 2994. — [4] *B.* 13. 1423.
[1] *J. pr. Ch.* 36. 24 (1845).

$$2Fe(CN)_6K_3 + 2KOH = 2Fe(CN)_6K_4 + H_2O + O,$$

geeignet.

Das Kaliumferricyanid gehört zu den Reagentien, bei denen sich die Oxydationswirkung auch äufserlich leicht zu erkennen giebt, denn, wenn diese eintritt, schlägt die tiefrothe Farbe der Lösung in die schwachgelbe des Blutlaugensalzes um.

Nach KASSNER[1] findet beim Arbeiten mit rotem Blutlaugensalz, wenn die Temperatur 60° übersteigt, eine Abscheidung von Eisenoxyd aus dem Salze statt, so dafs sich nach ihm als erste und wichtigste Vorschrift für die praktische Anwendung des Ferricyankaliums ergiebt, Oxydationen mit diesem Salze nicht über 60° hinaus vorzunehmen. Obgleich die Ferricyansalze in alkalischer Lösung um so kräftiger oxydierend wirken, je höher ihre Temperatur ist, so ist doch nach seinen Erfahrungen der Effekt der Oxydationen schliefslich derselbe, ob man sie bei 100° verlaufen läfst oder bei 60°, wenn man auch im letzteren Falle etliche Stunden zugeben mufs. Ja auch in der Kälte ist die Oxydationswirkung eine vollkommene, nur erfordert sie hier noch viel längere Zeit.

Als Gleichung für die partielle Zersetzung schreibt er

$$2Fe(CN)_6K_3 + 6KOH = 2Fe(OH)_3 + 12KCN,$$

und als Ausdruck der eigentlichen Oxydation unter Bildung von Ferrocyankalium die Gleichung

$$2Fe(OH)_3 + 12KCN = 2Fe(CN)_6K_4 + 4KOH + O + H_2O.$$

Nach KASSNER ist es also lediglich das gelöste oder vielleicht auch nur kolloidale Eisenoxydhydrat, welches, durch Dissociation in der Flüssigkeit in gewissem Betrage erzeugt, der Träger des Sauerstoffs ist. Die Abspaltung des Sauerstoffs aus dem Eisenhydroxyd wird hier durch die Anwesenheit des Cyankaliums aufserordentlich begünstigt. Denn dieses zeigt ja das gröfste Bestreben Ferrocyansalze zu erzeugen, und löst hierbei, wenn sich ihm Gelegenheit bietet, Eisenoxydul selbst Schwefeleisen und metallisches Eisen, letzteres natürlich unter Wasserstoffentwickelung, auf.

Für gewöhnlich verwendet man bei Oxydationen mit Ferricyankalium Kalium- oder Natriumhydroxyd als Alkali. Sollten diese aber den zu oxydierenden Körper resp. das Endprodukt angreifen, so nimmt man eine Lösung von Natriumkarbonat.

Dieser letzte Punkt sei hier ausführlicher zugleich mit Rücksicht auf den Einflufs von am Ringe vorhandenen Gruppen auf benachbarte Wasserstoffatome erörtert.

Das Ferricyankalium ist im grofsen ganzen ein recht mildes Oxydationsmittel. Andererseits ist eine der schwierigst ausführbaren Oxydationen die von Benzol zu Phenol. Sie gelingt eigentlich nur mit Ozon (siehe weiteres bei diesem) und auch mit diesem kräftigen Mittel nur unvollkommen. Ersetzt man aber im Benzolring drei Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe, und geht vom Trinitrobenzol aus, so ist durch diese drei Gruppen jetzt ein Wasserstoffatom am Ringe so beweglich geworden, dafs es sogar von Ferricyankalium

---

[1] *Ar.* 1893. 341.

zu Hydroxyl oxydiert wird. Weiter ist das Trinitrobenzol ganz im Gegensatz zum Benzol so empfindlich, dafs es von Natronlauge allein schon angegriffen wird, und so mufste Hepp,[1] als er diese theoretisch nicht uninteressante Oxydation ausführte, so verfahren, dafs er 2 g Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$ mit ungefähr 200 ccm einer verdünnten Natriumkarbonatlösung übergofs, und nachdem er zum Sieden erhitzt hatte, in kleinen Portionen 7 g in Wasser gelöstes Ferricyankalium zugab. Nach fünf Minuten langem Kochen filtrierte er etwas ungelöstes Trinitrobenzol ab, säuerte an, und extrahierte schliefslich die Pikrinsäure $C_6H_2.OH.(NO_2)_3$ mit Äther.

Baeyer[2] führte mit dem Mittel eine so empfindliche Oxydation wie die des Phenylacetylens mit seiner dreifachen Bindung zum Diphenyldiacetylen aus. Er trug dazu die 1 Mol. des Acetylens entsprechende Menge der Kupferverbindung desselben in eine kalt gesättigte und mit 1 Mol. Kali versetzte Lösung von 1 Mol. Ferricyankalium ein und liefs 24 Stunden stehen. Der Niederschlag wurde getrocknet und sodann der neue Körper mit Alkohol extrahiert.

$$2HC{\equiv}C{-}C_6H_5 + O = H_2O + C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5.$$

König[3] verfuhr so, dafs er 2 g einer empfindlichen Base mit 45 ccm Äther und einer Lösung von 7,5 g Kaliumferricyanid und 13,5 g Ätzkali in 60 ccm Wasser in einem Scheidetrichter schüttelte, wodurch das Oxydationsprodukt so schnell wie möglich weiterer Oxydationswirkung entzogen wurde. Nachdem hernach der Äther in einem Kolben durch einen Luftstrom verdunstet war, blieb das Oxydationsprodukt in krystallisiertem Zustande zurück.

Mit Ferricyankalium kann man z. B. Nitrosoverbindungen zu Nitroverbindungen oxydieren. So löste Schiff[4] 5 g Nitrosothymol in verdünnter Kalilauge, die 30 g KOH enthielt, setzte eine Lösung von 110 g Ferricyankalium zu, und erwärmte auf dem Wasserbade, bis die rote Farbe der Lösung in gelb übergegangen war, worauf er aus dem Filtrat das Nitrothymol durch Schwefelsäure fällte.

Es führt die Hydroxylaminderivate der Chinone (siehe Seite 249) in Dinitrosoderivate, also nicht Nitroderivate, wie man nach der vorangehenden Angabe erwarten sollte, über. (Diese Dinitrosoderivate werden erst von kalter rauchender Salpetersäure in Dinitroderivate verwandelt.) Zur Ausführung der Oxydation löst man nach Nietzki und Kehrmann[5] Chinondioxim

$$C_6H_4{<}^{NOH}_{NOH} + O = C_6H_4{<}^{NO}_{NO} + H_2O$$

in Alkalilauge, fügt Ferricyankaliumlösung zu, worauf sofort ein goldgelber Niederschlag des Oxydationsproduktes entsteht.

Läfst man auf alkalische Diazobenzollösung Ferricyankalium (oder Kaliumpermanganat bezw. ähnliche Oxydationsmittel) wirken, so erhält man einen ursprünglich Diazobenzolsäure genannten Körper von der Formel $C_6H_5.N_2O_2H$, welcher also das vierte mögliche Nitranilin $C_6H_4.NO_2.NH.NO_2$ ist (siehe Seite 763).

Man diazotiert zu seiner Darstellung[6] 10 Teile Anilin unter Anwendung von 30 Teilen Salzsäure (1,17 spez. Gew.) und 7,4 Natriumnitrit, und fügt

---

[1] *Ann.* 215. 353. — [2] *B.* 13. 1423. — [3] *Dissert.* Leipzig 1891.
[4] *B.* 8. 1501 u. 10. 612. — [5] *B.* 20. 615. — [6] *D. R.-P.* 70813.

die Diazoverbindung zu der mit Eis gekühlten Mischung von 71 Teilen Ferricyankalium in 250 Teilen Wasser und 100 Teilen Natronlauge von 20 % NaOH langsam hinzu, worauf man so lange stehen läfst, bis die Masse keine Diazoreaktion mehr giebt.

Nach dem Ausäthern der Reaktionsflüssigkeit, wobei wenig Nebenprodukte in Lösung gehen, säuert man dieselbe vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an, bis Tropäolinpapier eben violett wird, und äthert wiederum einige Male aus. Jetzt geht die Diazobenzolsäure in den Äther, und kann ihm durch Schütteln mit wässerigem Ammoniak entzogen werden. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man dann dieses vierte Nitranilin entweder als Bleisalz oder mit Barytwasser als Bariumsalz. Auch kann man die ammoniakalische Lösung wieder ansäuern, und wieder ausäthern, worauf der Äther beim Verdunsten das Nitranilin in Krystallen zurückläfst. Die Säure verpufft auf dem Wasserbade bei 70°. Daher ist es notwendig, den letzten Ätherrest freiwillig verdunsten zu lassen (siehe Seite 11).

Das Purpurogallin entsteht aus dem Pyrogallol durch Kondensation infolge von Oxydation

$$3\,C_6H_3(OH)_3 + O_2 = HO.C_6H_3{<}\begin{matrix}O-O.C_6H_3(OH)_2\\ O-O.C_6H_3(OH)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Als Oxydationsmittel können Silberlösung, angesäuerte Kaliumpermanganatlösung, Chromsäurelösung sowie salpetrige Säure dienen. Die besten Ausbeuten erhält man aber nach HOOKER,[1] wenn man 87 g Kaliumferricyanid in 330 ccm kalten Wassers auflöst, die Lösung filtriert, und sie auf einmal zu 20 g Pyrogallol hinzufügt, welches ebenfalls in 330 ccm kalten Wassers aufgelöst ist. Fast sofort entwickelt sich Gas, die Lösung verliert ihre tiefrote Farbe und Purpurogallin scheidet sich aus. Nach Verlauf einer halben Stunde ist die Oxydation beendet und das Purpurogallin wird abfiltriert und getrocknet. Auf diese Weise können 13,5 bis 14 % vom angewandten Gewicht des Pyrogallols gewonnen werden. Beim Stehen scheidet die Lösung noch eine weitere Menge von Purpurogallin aus; indessen ist diese sehr gering und weniger rein als die zuerst erhaltene. Durch Vermehrung der Menge des Kaliumferricyanids läfst sich die Ausbeute etwas verbessern, indessen ist das Purpurogallin dann nicht so rein.

Gelegentlich arbeitet man auch mit einem grofsen Überschufs des Oxydationsmittels. So löste NOYES[2] 50 g Kaliumferricyanid und 23 g Ätzkali in 200 ccm heifsem Wasser, gab 2 g Nitrotoluol zu und kochte 2—3 Stunden am Rückflufskühler. Es bildeten sich Ortho- und Paranitrobenzoesäure. Toluol selbst wird von dem Mittel nur äufserst schwer oxydiert. Wir sehen also auch hier wieder die Wirkung der Nachbargruppe. Bemerkenswert erscheint, dafs er[3] mit der gleichen Menge 25 mal mehr Paranitrotoluol als Toluol oxydieren konnte.

Wir sehen weiter, wie unberechenbar die Oxydationsmittel in ihren Wirkungen sind. Das Mittel, welche das Chinondioxim nur zum Dinitrosobenzol und nicht zum Dinitrobenzol oxydiert, überspringt beim Nitrotoluol die Zwischenstufen, und führt es gleich in Nitrobenzoesäure über.

---

[1] *B.* 20. 3259. — [2] *B.* 16. 53. — [3] *B.* 16. 2296.

Da Toluol weit schwerer oxydiert wird, als Nitrotoluol, wäre es aber vielleicht denkbar, dafs bei ihm, wenn Verdünnung u. s. w. passend gewählt werden, die Oxydation nur bis zum Benzaldehyd ginge. Wenn das auch beim Toluol kein grofses Interesse böte, könnte es doch in sonstigen Fällen ganz anders liegen. Ein alkalisches Mittel zum Überführen der Methylgruppe an Körpern mit ringförmiger Struktur in die Aldehydgruppe würde wohl von grofsem Werte sein. Es würde doch z. B. die direkte Überführung von Methylbenzoesäure in Aldehydobenzoesäure ermöglichen, um einen möglichst einfachen Fall anzuführen.

Ferricyankalium oxydiert auch Jodalkylate[1] von Basen. Die Jodalkylate des Pyridins, Chinolins und ähnlicher Basen verhalten sich nach DECKER gegen alkalische Ferricyankaliumlösung gleichmäfsig, so giebt unter diesen Umständen Pyridinjodmethylat n-Methyl-α-Pyridon, Nitroisochinolinjodmethylat n-Methylnitroisochinolon. Um zum n-Methyl-α-Pyridon

=O
N
CH_3

zu kommen, trägt man eine nicht zu konzentrierte Lösung von Pyridinjodmethylat in eine die genau zur Oxydation notwendige Menge Ferricyankalium enthaltende Natronlauge ein, setzt, nachdem sich die Flüssigkeit zuerst rot, dann dunkelbraun gefärbt hat, festes Ätznatron zu, bis die beginnende Ausscheidung von schwarzbraunen harzigen Massen nicht mehr zunimmt, und schüttelt das Ganze öfters mit Äther oder Benzol aus. Die mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung hinterläfst einen Rückstand, dessen fraktionierte Destillation zu dem bei 250° siedenden n-Methyl-α-Pyridon führt.

Kaliumhydroxyd.

Das Kaliumhydroxyd kann als Oxydationsmittel nur im schmelzenden Zustande, also bei hohen Temperaturen in Betracht kommen. Wir finden deshalb näheres darüber bereits im Abschnitt Alkalischmelzen.

Hier sei noch hinzugefügt, dafs nach BAMBERGER[2] schmelzendes Kali das einzig brauchbare Oxydationsmittel ist, um die, wie es scheint, auf diesem Wege allgemein stattfindende Bildung von Isodiazosalzen aus Nitrosaminen, die unter gleichzeitiger Abspaltung der Methylgruppe erfolgt, zu erreichen.

Zur Oxydation von Methylphenylnitrosamin $C_6H_5.N{<}\substack{NO\\CH_3}$ zu Isodiazobenzol $C_6H_5.N{=}N.OH$ wird ein erbsengrofses Stückchen Kali im Reagensglas geschmolzen und mit 4—5 Tropfen des Nitrosamins versetzt. Nach kurzem Erhitzen erstarrt das auf dem flüssigen Kali schwimmende Öl zu einer breiartigen Masse, welche man unter beständigem Schütteln noch etwa 20 bis 30 Sekunden in der Flamme läfst. Die Oxydation giebt sich durch lebhafte

[1] *J. pr. Ch.* 2. 47. 29. — [2] *B.* 27. 1179.

Wasserstoffentwickelung zu erkennen. Die Produkte von sechs derartigen Versuchen werden vereinigt, in Wasser gelöst und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis derselbe keine Spur Anilin mehr aufnimmt (Ausbleiben der Chlorkalkreaktion). Die wässerige Flüssigkeit enthält nun reichliche Mengen von Isodiazobenzolkalium, welches bei geeigneter Konzentration durch Zusatz von Stangenkali ausgesalzen werden kann.

Weiter gehört schmelzendes Kaliumhydroxyd zu den Mitteln, bei denen mit der Oxydation Kondensationen verbunden werden können.

Man kann nämlich mit seiner Hilfe Phenol und ähnliche Verbindungen mit einem Kohlenstoffring zu solchen mit 2 Ringen oxydieren, so aus C_6H_5OH Phenol $C_{12}H_{10}O_2$ Diphenol erzeugen. So soll man nach Barth und Schreder[1] Phenol mit überschüssigem Kali schmelzen, bis die Masse die Konsistenz eines dicken Sirups angenommen hat, worauf man sie in Wasser löst, und nach dem Ansäuern mit Äther ausschüttelt. Die Reindarstellung des Diphenols

$$2C_6H_5.OH + O = HO.C_6H_4-C_6H_4.OH + H_2O$$

aus dem Rückstande desselben ist sehr kompliziert.

Kaliumjodat.

Kaliumjodat hat in mit Schwefelsäure versetzter Lösung als Oxydationsmittel Verwendung gefunden.

Warneke[2] löste 10 g Wrightin $C_{24}H_{40}N_2$ in 100 g 5prozentiger Schwefelsäure, versetzte mit einer Lösung von 5 g Kaliumjodat in 150 ccm Wasser und liefs 24 Stunden an einem dunklen Orte stehen. Das inzwischen ausgeschiedene Jod wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die nunmehr farblose Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Darauf begann die Ausscheidung von Oxywrightin $C_{24}H_{42}N_2O_2$ in Krystallen, deren Gewicht ungefähr dem des in Arbeit genommenen Alkaloids entsprach. Mit anderen Oxydationsmitteln wurde vergeblich versucht, dies Produkt zu erhalten.

Der Schlufs dieser Mitteilung läfst vielleicht die Verwendung des Kaliumjodats angebrachter erscheinen, als allgemein angenommen wird, da man bei anderen Autoren kaum auf seine Benutzung stöfst. Hierzu sei weiter bemerkt, daß jetzt Kaliumbijodat[3] $KJO_3.HJO_3$ ebenfalls im chemisch reinen Zustande im Handel ist. Schon seine nicht erst mit einer Säure versetzte Lösung mag sich in manchen Fällen als Oxydationsmittel brauchbar erweisen.

Kaliummanganat.

Das Kaliummanganat K_2MnO_4 hat bis vor fünf Jahren eine sehr geringe Rolle als Oxydationsmittel gespielt. Das wird sich aber von jetzt ab wohl allmählich ändern, und wird es häufig mit in Betracht gezogen werden, nachdem es für ein Objekt, das zu denen gehört, über deren beste Oxydationsmethode mit am allermeisten gearbeitet worden ist, sich in neuester Zeit als vorzüglich brauchbar erwiesen hat. Mangansaures Kalium ist das „zweitbeste“ Mittel zur Gewinnung von Phtalsäure aus Naphtalin. Kaum

---

[1] *B.* 11. 1332. — [2] *Ar.* 1888. 281. — [3] *B.* 28. R. 349.

als das beste erkannt, ist es nämlich schon wieder durch die Oxydation von Naphtalin zu Phtalsäure mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber überholt worden (siehe dort). Daher wird es wohl hinsichtlich der Oxydation des Naphtalins eine gröfsere Rolle zur Gewinnung von Phtalonsäure aus ihm (siehe weiterhin) als von Phtalsäure spielen, da das zweiterwähnte Oxydationsverfahren des Naphtalins keine Phtalonsäure liefert.

Naphtalin hat allen älteren Experimentatoren für so schwer oxydierbar gegolten, dafs es lange Zeit üblich gewesen ist, erst das Naphtalin durch Chlor in Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ überzuführen, und nach Marignacs[1] Vorschlage aus dem Jahre 1842 dieses leichter angreifbare Derivat durch Kochen mit Salpetersäure in Phtalsäure überzuführen. Auch die Technik hat sich noch in den achtziger Jahren dieses Verfahrens der Phtalsäuredarstellung bedient. Erst im Jahre 1891 teilte Lüddens[2] mit, dafs sie nunmehr technisch durch Oxydation von Naphtalin oder Naphtalinsulfosäure mit dem Chromsäuregemisch aus Natriumpyrochromat und Schwefelsäure im grofsen dargestellt werde. So ist nach ca. fünfzigjähriger Arbeit die Aufgabe, Naphtalin direkt billig zur Phtalsäure (bekanntlich eine Abkürzung des Wortes Naphtalinsäure) zu oxydieren, erstmalig gelöst worden.

Tscherniak hatte bereits ausführliches darüber mitgeteilt, wie man Phtalonsäure nebst Phtalsäure aus Naphtalin mittelst Kaliumpermanganat[3] (siehe näheres bei diesem) erhält, als er[4] fand, dafs man das Permanganat bei der Darstellung dieses Säuregemisches aus dem Naphtalin mit grofsem Vorteil durch Manganat ersetzen kann, sobald man nur in genügend verdünnter Lösung arbeitet.

Als Manganat wird das Produkt benutzt, welches die Fabriken sonst auf Permanganat weiter verarbeiten. Die Oxydation mit ihm erfordert nur fünf Siebentel der Zeit wie mit Permanganat, und die Ausbeute an Säure ist auf dieselbe Menge aktiven Sauerstoffs berechnet, über ein Drittel gröfser als beim Gebrauch von Permanganat.

Für kleine Vorversuche im Laboratorium wird man sich die Manganatlösung am bequemsten durch Zugabe von etwas Alkohol zu einer alkalischen Lösung von Permanganat herstellen.

Wendet man eine ungenügende Menge Wasser an, so geht die Oxydation sehr langsam und schwierig von statten, und die erhaltene Säuremenge ist eine geringe. Ganz anders gestaltet sich aber der Vorgang, wenn die Ingredienzien bei einer reichlichen Menge Wasser zur Wechselwirkung gebracht werden. Die Reaktion ist alsdann in wenigen Stunden beendet und liefert das Phtalsäure- und Phtalonsäuregemisch in fast theoretischer Menge, und um so mehr Phtalonsäure je mehr Wasser man angewendet hat.

Zur Darstellung von 10 kg des Säuregemisches, in welchem die Phtalonsäure ganz bedeutend vorwaltet, werden beispielsweise 10 kg Naphtalin in 1000 Litern Wasser mit einer Menge Kaliummanganat, welche 90 kg K_2MnO_4 enthält, am Rückflufskühler oder unter Druck bis zur Entfärbung erhitzt. Alsdann wird das überschüssige Naphtalin (ca. 2,5 kg) mit Wasserdampf abgeblasen, die rückständige Lösung vom Braunstein abfiltriert, und wie beim Permanganat angegeben ist, weiterverarbeitet.

---

[1] *Ann.* 42. 215. — [2] *Ch. Z.* 1891. 585. — [3] *D. R.-P.* 86914.
[4] *D. R.-P.* 79693.

Früher hatte bereits BAEYER das Manganat zur Oxydation solcher Körper verwendet, welche durch Kaliumpermanganat sogleich zu weit oxydiert werden, indem es unter den gleichen Bedingungen wie dieses angewendet, weit schwächer als dasselbe wirkt.

Fast unbemerkt mufs im Jahre 1890 die Mitteilung von FAHLBERG und LIST[1] vorübergegangen sein, wonach die Darstellung der o-Sulfaminbenzoesäure am besten so erfolgt, dafs man o-Toluolsulfamid mit alkalischer Manganatlösung oxydiert, obgleich sie angaben, dafs die Ausbeute fast die theoretische ist. Man wendet nach ihnen zweckmäfsig einen Überschufs von Manganatlösung an. Die Oxydation vollzieht sich bei Wasserbadtemperatur schon in wenigen Stunden. Aus der dunkelgrünen Lösung scheiden sich reichliche Mengen von Braunstein ab. Nach Beendigung der Oxydation, welche sich daran erkennen läfst, dafs beim Ansäuern eines Teiles der Lösung und Extraktion desselben mit Äther der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand vollkommen löslich in Sodalösung, also frei von Amid ist, reduziert man den Überschufs an Manganat mit Alkohol. Die stark alkalische Flüssigkeit wird durch Säurezusatz nahezu neutralisiert, vom Braunstein abfiltriert, stark eingedampft, angesäuert und mit Äther extrahiert.

Kaliumperchlorat.

Wir werden weiterhin sehen, dafs durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Anthrachinon und seine Abkömmlinge bei niederer Temperatur direkt Hydroxylgruppen in das betreffende Molekül eingeführt werden können. Auch werden wir finden, dafs man zum gleichen Resultate kommt, wenn man statt rauchender Schwefelsäure anhydridfreie Säure, also gewöhnliche Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonohydrat anwendet, wobei jedoch eine wesentlich höhere Temperatur und die schützende Wirkung der Borsäure nötig sind.

Während somit in diesen Fällen die Schwefelsäure selbst das oxydierende Agens ist, gelingt es auch durch Einwirkung von anderen Oxydationsmitteln auf in Schwefelsäure gelöste Anthrachinonderivate in diese direkt Hydroxylgruppen einzuführen. Als solche Oxydationsmittel dienen Braunstein, wie wir wissen, auch Arsensäure läfst sich verwenden, dann ist aber meist wieder höhere Temperatur erforderlich.

(Auch mittels des elektrischen Stromes,[2] das sei nebenbei bemerkt, kann in Schwefelsäurelösung das Anthrachinon bis zum Hexaoxyanthrachinon oxydiert werden, was wohl darauf beruht, dafs durch Einwirkung des Stromes auf die Schwefelsäure aktiver Sauerstoff gebildet wird, der dann ähnlich wie die erwähnten Oxydationsmittel wirkt.)

Ein weiteres, allgemeiner als Braunstein oder Arsensäure anwendbares Oxydationsmittel dieser Kategorie ist dann in der Überchlorsäure[3] gefunden worden.

Man trägt z. B. in eine Lösung von 10 kg Anthrachryson in 200 kg Schwefelsäure von 66° B bei 100—150° 5 kg Kaliumperchlorat ein, wobei eine lebhafte Reaktion eintritt. Die Einwirkung ist beendet, wenn das Anthrachryson verschwunden ist. Durch Aufarbeiten der Schmelze erhält man Hexaoxyanthrachinon.

---

[1] *B.* 21. 243. — [2] *D. R.-P.* 74353. — [3] *D. R.-P.* 86969.

Oder man trägt in eine Lösung von 10 kg Alizarin in 200 kg Oleum von 20prozentigem Anhydridgehalt nach und nach unter Umrühren 6 kg feingepulvertes Kaliumperchlorat ein, indem man Sorge trägt, dafs die Temperatur nicht über 30° steigt. Hierauf rührt man noch einige Stunden gut durch, bis die Reaktion vollendet ist. Sodann giefst man in 2000 Liter Eiswasser, dem 10 kg Natriumbisulfit, um entstandene Chinongruppen zu Hydrochinongruppen zu reduzieren, zugesetzt sind, kocht auf und filtriert. Der Rückstand besteht auch hier aus Hexaoxyanthrachinon.

Das Kaliumperchlorat $KClO_4$ wird neuerdings massenhaft, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chilisalpeters, aus dem Natriumperchlorat hergestellt und verdiente wohl auch sonst zu Oxydationszwecken herangezogen zu werden. Die Bindung des Sauerstoffs in ihm ist von der im Kaliumchlorat $KClO_3$ jedenfalls sehr verschieden; entwickelt es doch im Gegensatz zu letzteren und ganz gegen Erwarten beim Erhitzen mit Salzsäure kein Chlorgas. Vermag es also den Wasserstoff im Chlorwasserstoff nicht zu oxydieren, so werden auch seine Wirkungen auf organische Substanzen von denen des Kaliumchlorats stark abweichen.

Kaliumperkarbonat.

Die Salze der Überkohlensäure, welche die allgemeine Formel

$$\begin{matrix} O{=}C\!<^{O.M}_{O} \\ O{=}C\!<_{O.M} \end{matrix}$$

besitzen, werden erhalten, wenn man Lösungen der Alkalikarbonate bezw. des kohlensauren Ammoniums, welche bei —10° bis —16° mit den betreffenden Salzen[1] gesättigt sind, elektrolytisiert. Sie entstehen in der Nähe der Anode als Salze mit stark oxydierenden Eigenschaften, während an den Kathoden Alkalioxydhydrate bezw. Ammoniak erzeugt werden. Beim Elektrolysieren von Pottaschelösung kommt man so zu einem bläulich gefärbten amorphen Salz, dem überkohlensauren Kalium $K_2C_2O_6$, welches selbst Wasser gegenüber wenig beständig ist, und deshalb rasch abfiltriert werden mufs. Die oxydierende Wirkung dieser Salze auf organische Substanzen ist bisher nicht untersucht. Sie verdienen aber gewifs Beachtung. Ihre Unbeständigkeit, die sie schon bei sehr niedriger Temperatur wieder zerfallen läfst, also bei sehr niedriger Temperatur freiwerdenden Sauerstoff zur Verfügung stellt, macht sie vielleicht für sehr empfindliche Oxydationen, bei denen gerade das Arbeiten bei niedriger Temperatur von gröfstem Nutzen sein mag, verwendbar.

Kaliumpermanganat.

Im Kaliumpermanganat haben wir wohl das brauchbarste aller Oxydationsmittel für organische Stoffe vor uns, denn es giebt kein zweites, mit dem man so verschiedenartige Erfolge erzielen kann. Hauptgrund hierfür ist, dafs man mit ihm in neutraler und dauernd neutral bleibender, in alkalischer, in

[1] *D. R.-P.* 91612.

nur durch Bikarbonat saurer, sowie in durch stärkere Säuren angesäuerter Lösung arbeiten kann. Dazu kommt weiter, dafs, wie namentlich neuerdings festgestellt wurde, seine Verwendung auch in fester Form für bestimmte Oxydationszwecke besonders angebracht ist. Selbstverständlich ist seine Wirkung unter diesen verschiedenen Bedingungen eine sehr verschiedene. In mineralsaurer Lösung verbrennt es viele Stoffe direkt zu Kohlensäure und Wasser.

So fand Cottau,[1] dafs die Einwirkung des Mittels auf eine wässerige Lösung von Chloralhydrat schon in der Kälte geradezu zerstörend und zwar in zwei Phasen verläuft; in der ersten wird das Molekül des Chlorals vollkommen gesprengt und entwickeln sich Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure, während das Kaliumpermanganat in Braunstein und Kaliummanganat übergeführt wird, welches letztere alsdann in der zweiten Phase aus dem Chloral Chloroform bildet. Gleichzeitig treten neue Mengen Kohlensäure und Sauerstoff auf, allein kein weiteres Chlor.

Was aufserdem die Benutzung des Permanganats zu einer so angenehmen macht, ist der eintretende Farbumschlag, falls es in der Lösung völlig zur Oxydation verbraucht ist, sowie die Bequemlichkeit, mit der jeder Überschufs von ihm entfernt werden, ja mit der der sich bei seiner Anwendung in neutraler oder alkalischer Lösung ausscheidende Braunstein hernach momentan in Lösung gebracht werden kann. Dieses erreicht man nach beendeter Oxydation durch Zugabe einer Lösung von Natriumbisulfit und Ansäuern mit Schwefelsäure, wodurch augenblicklich aller Braunstein als Mangansulfat in Lösung geht. Aus einer mit Kaliumpermanganat oxydierten Lösung kann man daher z. B. nach Zugabe von Bisulfit und Schwefelsäure, worauf sie wasserhell zu sein pflegt, ohne dafs eine Filtration nötig wäre, sogleich das Oxydationsprodukt mit Essigester u. s. w. ausschütteln. Will man aber nach Oxydation in alkalischer oder neutraler Lösung jede Säurezugabe bei Zerstörung des Überschusses vermeiden, weil diese Zugabe, solange noch Permanganat vorhanden ist, schädlich auf das bereits entstandene Oxydationsprodukt wirken könnte, so giebt man Methylalkohol oder ameisensaures Natrium zu, worauf infolge der allmählichen Oxydation dieser Zusätze nach mehrstündigem Stehen ebenfalls völlige Entfärbung eingetreten ist, und aller Braunstein als Schlamm am Boden liegt. Diesen kann man nunmehr abfiltrieren, oder wenn das jetzt angängig ist, ebenfalls durch Zugabe von Natriumbisulfitlösung und Schwefelsäure in Lösung bringen, um auch hier die Filtration zu ersparen.

Oxydationen mit Permanganat pflegen also, was eine weitere Annehmlichkeit ist, zu farblosen Lösungen zu führen, so dafs auch das Oxydationsprodukt aus ihnen sogleich farblos erhalten wird, somit die nach der Behandlung mit anderen Oxydationsmitteln so oft zur Reinigung des Produktes nötige Behandlung mit Tierkohle fortfällt.

Zumeist benutzt man kaltgesättigte Lösungen von Permanganat, welche 4—5 % von ihm enthalten.

Um die zahlreichen Verfahren, nach denen man mit ihm arbeiten kann, übersichtlich zu gestalten, wollen wir, nachdem wir Beispiele für seine Wirksamkeit unter verschiedenen Bedingungen kennen gelernt haben, sie einteilen in solche, welche sich in neutraler, alkalischer, bikarbonat- und eigentlicher saurer Lösung, sowie bei seiner Anwendung in fester Form vollziehen.

---

[1] *B.* 18 R. 376.

Für die abweichende Wirkung des Permanganats je nach den Bedingungen seiner Anwendung seien folgende Beobachtungen des Verfassers[1] angeführt.

Nachdem die oft unternommene Oxydation der Cholalsäure mit Kaliumpermanganat ca. 40 Jahre nur zu harzigen Produkten geführt hatte, kann man jetzt auf diesem Wege auch wohlkrystallisierte, zum Teil noch nicht bekannte Abkömmlinge von ihr erhalten, wenn man die geeigneten Bedingungen einhält. Die Ausbeuten sind so zufriedenstellende, dafs von ihnen aus der weitere Abbau der Cholalsäure möglich sein wird. Das Oxydationsmittel lieferte bisher Dehydrocholsäure, Biliansäure, Isobiliansäure und Ciliansäure.

Um zur Dehydrocholsäure zu kommen, löst man 2 g alkoholfreie Cholalsäure in wässerigem Natriumkarbonat, giebt eine Lösung von 6 g Permanganat zu, leitet Kohlensäure ein und entfärbt nach 5 Stunden durch Zugabe von Natriumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure. Man erhält so Dehydrocholsäure in einer Ausbeute von 30 %. Dehydrocholsäure erhält man ebenfalls, wenn man in ganz neutraler Lösung arbeitet, also etwa 2 g Cholalsäure in Natriumkarbonat löst, zur Lösung 6 g Permanganat und 6 g Magnesiumsulfat, in je 300 ccm Wasser gelöst, setzt, und 2 Tage stehen läfst. Hier beträgt die Ausbeute nur 23 %. Da man nun nach HAMMARSTENS[2] Oxydationsmethode der Cholalsäure mit Chromsäure in Eisessig bis zu einer Ausbeute von 80 % an Dehydrocholsäure kommt, hat die Permanganatmethode für die Gewinnung dieser Säure nur noch theoretisches Interesse.

Weit günstiger liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Biliansäure. Diese Säure ist schon von MYLIUS[3] und auch von LATSCHINOFF[4] erhalten worden. Ihre Darstellung nach dem Verfahren der genannten Autoren ist höchst unbequem, und die Ausbeute ist eine so unbedeutende, dafs sie als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen kaum in Betracht kommen konnte. In folgender Art, die sogleich grofse Quantitäten Cholalsäure in Angriff zu nehmen gestattet, und im Gegensatz zu den schwierigen älteren Verfahren als fast mühelos zu bezeichnen ist, kann man aber beliebige Mengen von ihr herstellen. Man löst 100 g vom Krystallalkohol befreite Cholalsäure in Natriumkarbonat und giefst diese Lösung in 15 Liter einer 2 prozentigen Lösung von Kaliumpermanganat. Andere Konzentrationsverhältnisse geben weit schlechtere Ausbeuten. Nach 2 Tagen entfärbt man durch Zugabe von Natriumbisulfit und Schwefelsäure. Nach weiteren 24 Stunden filtriert man den rein weifsen Niederschlag ab, und erhält so 53 % rohe Biliansäure. Die Mutterlaugen kann man, wenn man nicht sehr viel Schwefelsäure genommen hat, eindampfen. Sie bleiben wasserhell, enthalten aber nur noch sehr wenig Biliansäure neben viel saurem Harz. Die rohe Biliansäure ist, wie schon MYLIUS gefunden hat, ein Gemisch von Biliansäure und Isobiliansäure, das niemals zum Krystallisieren zu bringen ist. Die Trennung derselben bewirkte er über ein saures Kaliumsalz oder vermittelst ihrer Ester, Methoden die ganz schlechte Ausbeuten geben. Dagegen läfst sich diese, infolge ihrer Herstellung schon ziemlich reine Rohsäure leicht folgender Art zerlegen. Man trägt das Material in siedendes Barytwasser ein, von dem man auf 50 g Säure etwa 800 ccm kaltgesättigte Lösung verwendet. Biliansaures Barium ist in heifsem und kaltem Wasser leicht löslich, isobiliansaures Barium dagegen in heifsem Wasser so gut wie unlöslich. Man filtriert deshalb siedend an der Pumpe

[1] *B.* 32. 683. — [2] *B.* 14. 75. — [3] *B.* 20. 1982. — [4] *B.* 19. 479.

ab. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an. Ausbeute an Biliansäure 88 % der Rohsäure, also etwa 44 % der in Arbeit genommenen Cholalsäure.

Zur Gewinnung der Isobiliansäure trägt man das isobiliansaure Barium in eine heifse Lösung von Natriumkarbonat ein und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Extrahieren mit heifsem Wasser liefert eine Lösung von isobiliansaurem Natrium, aus der Salzsäurezusatz die Isobiliansäure ausfällt. Die Ausbeute an ihr beträgt 2 % der in Arbeit genommenen Cholalsäure.

Kocht man Biliansäure längere Zeit mit Natronlauge im Reagensglas, so färbt sich mit zunehmender Konzentration die Flüssigkeit gelb, sie ist also dieser gegenüber nicht ganz beständig. Sie wurde deshalb nunmehr in Gegenwart von starker Natronlauge mit Permanganat behandelt. Nur beim Einhalten der folgenden Bedingungen geht sie auf diesem Wege in guter Ausbeute in eine neue, Ciliansäure genannte, Verbindung über. Man löst 5 g Biliansäure in 40 ccm Natronlauge von 12 % Gehalt, giebt 10 g Permanganat in 250 ccm Wasser gelöst hinzu und kocht im Rundkolben so stark als möglich. Schon das Kochen in einer offenen Porzellanschale giebt weit schlechtere Ausbeuten.

$$\underset{\text{Biliansäure}}{C_{21}H_{31}O_2\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}} + O_{12} = \underset{\text{Ciliansäure}}{C_{17}H_{27}O_4\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}} + 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

In längstens 20 Minuten ist völlige Entfärbung eingetreten. Man kann ganz gut 10 solcher Portionen nebeneinander kochen und hernach zusammen weiter verarbeiten. Die entstandene neue Säure hat die Eigenschaft, völlig kleistrig auszufallen, so dafs sie nicht filtrierbar ist. Die Flüssigkeit sieht ganz so aus, als ob Stärkemehl in ihr gequollen wäre. Sie wurde deshalb mit Essigester ausgeschüttelt. Im Wasser ist die Säure verhältnismäfsig löslich, aber ganz unlöslich in einer nicht einmal sehr konzentrierten Lösung von schwefelsaurem Natrium. Nachdem dieses erkannt war, konnte das Ausschütteln vermieden werden. Die Säure hat den Namen Ciliansäure erhalten. Zu ihrer Abscheidung verfährt man nunmehr am besten so, dafs man die von Mangansuperoxyd erfüllte Flüssigkeit erkalten läfst, und ihr sodann genügend Bisulfit und genügend 20prozentige Schwefelsäure bis zur Entfärbung und Ansäuerung zufügt. Aus der jetzt an Natriumsulfat sehr reichen Lösung setzt sich im Laufe von 24 Stunden die Ciliansäure in spitzen Platten ab.

Schliefslich sei bemerkt, dafs die vielen, noch sehr nahe liegenden Methoden, nach denen man Permanganat auf Cholalsäure zur Einwirkung bringen kann, nur harzige Produkte geben. Arbeiten in der Wärme führten nicht ein einziges Mal zu krystallisierten Produkten.

a) in anfänglich neutraler Lösung.

In neutraler Lösung zerfällt das Permanganat als Oxydationsmittel im Sinne folgender Gleichung

$$2\,KMnO_4 + H_2O = 2\,MnO_2 + 2\,KOH + O_3,$$

wobei das Mangansuperoxyd als Hydrat ausfällt.

Durch seinen Zerfall wird also Ätzkali frei. Folglich wird auch, wenn

man von neutralen Lösungen ausgeht, die Flüssigkeit infolge der Anwendung des Oxydationsmittels an sich alkalisch.

Dafs dieses Alkali die Wirkung sehr beeinflussen kann, wissen wir aus den Mitteilungen auf den vorangehenden Seiten. Soll seine Wirksamkeit ausgeschlossen werden, so fügt man deshalb zur Lösung von vornherein reichlich Magnesiumsulfat. Infolge der Anwesenheit von diesem tritt dann in der Flüssigkeit an Stelle von freiem Alkali freie Magnesia auf, die bekanntlich im Wasser so gut wie unlöslich ist, ihm also eine eigentliche alkalische Reaktion nicht mehr erteilt.

Betrachten wir nun zuerst Oxydationen in nur anfänglich neutraler Lösung.

Wie sich diese öfters schon in der Kälte vollziehen, zeigt uns folgende, hinsichtlich der Aufarbeitung der erhaltenen Lösung sich ziemlich umständlich gestaltende Oxydation.

Skraup[1] oxydierte Cinchonin so zu Cinchotenin, dafs er 200 g Cinchonin mit 90 g Schwefelsäure, also als schwefelsaures Salz, in Wasser löste, auf 2 Liter verdünnte und je 100 ccm der Lösung mit 285 ccm einer 5prozentigen Chamäleonlösung tropfenweise und unter stetem Umrühren versetzte, wobei das die Cinchoninlösung fassende Becherglas in kaltem Wasser stand und der Zusatz des Oxydationsmittels so reguliert war, dafs keine Erwärmung eintrat. Sodann wurde vom Mangansuperoxydhydrat abfiltriert, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und ein jetzt aus Cinchotin mit noch etwas Mangansuperoxydhydrat bestehender Niederschlag erhalten. Nach nochmaliger Filtration wurde mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisiert, dann mit Kohlensäure gesättigt und auf dem Wasserbade auf 1,5 Liter konzentriert. Die dicke, dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde mit 1,5 Liter Alkohol versetzt, wobei viel Kaliumsulfat ausfiel, das, nachdem das Magma längere Zeit kalt gestanden hatte, abfiltriert wurde. Hierauf wurde die Lösung erst durch Abdestillieren, dann durch Eindampfen wiederum konzentriert, worauf Cinchotenin auskrystallisierte, von dem die weiter eingeengten Mutterlaugen noch eine zweite und dritte Krystallisation lieferten. Im ganzen wurden 98 g Cinchotenin erhalten.

Ullmann[2] digerierte 60 g p-Chlortoluol mit 150 g Permanganat und 3 Liter Wasser 12—15 Stunden auf dem Wasserbade und kam so zur Parachlorbenzoesäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix} + O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}Cl\\COOH\end{matrix} + H_2O\,.$$

Diese Reaktion bleibt also nicht beim Aldehyd als Zwischenstufe stehen.

Höchst merkwürdig ist nun ein Fall, wo Permanganat auf sozusagen indirektem Wege die Überführung einer Methylgruppe in die Aldehydgruppe ermöglicht, und so von der p-Nitrotoluolsulfosäure $C_6H_3\begin{matrix}\diagup CH_3\ (1)\\ -SO_3H\ (2)\\ \diagdown NO_2\ (4)\end{matrix}$ zur p-Nitrobenzaldehydsulfosäure $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO\ (1)\\ -SO_3H\ (2)\\ \diagdown NO_2\ (4)\end{matrix}$ zu kommen ermöglicht. Beim Natrium-

[1] *Ann.* 197. 377. — [2] *Am. Ch.* 16. 533.

hypochlorit werden wir ausführliches darüber hören, wie dieses Oxydationsmittel 2 Mol. Nitrotoluolsulfosäure in 1 Mol. Dinitrodistilbendisulfosäure überführt (siehe deshalb dort). Diese Dinitrodistilbendisulfosäure wird nun durch Permanganat zu 2 Mol. p-Nitrobenzaldehydsulfosäure oxydiert

$$\underset{NO_2}{\overset{CH=}{C_6H_3}}\!\!-SO_3H\quad HO_3S-\!\!\underset{NO_2}{\overset{=HC}{C_6H_3}} + O_2 = 2\,\underset{NO_2}{\overset{CHO}{C_6H_3}}\!\!-SO_3H\,.$$

Dazu verfährt man nach Green und Wahl[1] so, dafs man 20 g dinitrostilbendisulfosaures Natrium in 500 ccm kaltem Wasser löst und in diese auf ungefähr 10° abgekühlte Lösung langsam eine Lösung von 8,75 g Kaliumpermanganat in 175 ccm kaltem Wasser einfliefsen läfst. Nach vollendeter Oxydation wird angewärmt, um die Abscheidung des gebildeten Braunsteins zu erleichtern, letzterer abfiltriert und das Filtrat nach dem Neutralisieren mit Salzsäure so lange eingedampft, bis beim Abkühlen die Sulfosäure des Nitrobenzaldehyds auskrystallisiert. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Auf diesem Wege mag so manches Stilbenderivat in einen Aldehyd überführbar sein.

Kaliumpermanganat soll nach älteren Angaben[2] Naphtalin in viel Kohlensäure und wenig Phtalsäure überführen. Wie aber Tscherniac[3] konstatiert hat, entsteht hauptsächlich o-Karboxyphenylglyoxylsäure $C_6H_4<^{CO-COOH}_{COOH}$, der er den abgekürzten Namen Phtalonsäure gegeben hat, wovon wir schon bei der Oxydation mit Manganat erfuhren.

Zur Darstellung von 10 kg Phtalonsäure werden 12 kg Naphtalin mit 75 kg Kaliumpermanganat und 750 Liter Wasser am Rückflufskühler oder unter Druck bis zur Entfärbung erhitzt. Alsdann wird das überschüssige Naphtalin, etwa 3,5 kg, mit Wasserdämpfen überdestilliert, die rückständige Lösung von Manganhyperoxyd abfiltriert und eingeengt, oder auch, nachdem man angesäuert hat, zur Trockne gedampft. Die Phtalonsäure wird von der gleichzeitig gebildeten Phtalsäure (etwa 1,4 kg Phtalsäure auf 10 kg Phtalonsäure) und dem anorganischen Salz durch Behandeln mit Wasser und organischen Solventien getrennt und durch Umkrystallisieren völlig gereinigt.

Gräbe und Trümpy[4] empfehlen nach diesem Verfahren im Laboratorium folgender Art zu arbeiten.

100 g Naphtalin, 625 g Kaliumpermanganat und $6^1/_4$ Liter Wasser werden in einer grofsen Blechflasche mit aufsteigendem Kühler während 3—4 Stunden zum lebhaften Sieden erhitzt. Nachdem die Lösung farblos geworden ist, kann man den Kühler umdrehen und durch Konzentrieren wenigstens einen Teil des Naphtalins mit den Wasserdämpfen abdestillieren. Bei Darstellungen im kleinen ist es aber ebenso zweckmäfsig, die Lösung soweit abkühlen zu lassen, bis das Naphtalin fest geworden ist. Man filtriert und konzentriert, nachdem man etwas mehr Schwefelsäure zugegeben hat, als der Bildung von neutralem Kaliumsulfat entspricht, also für

[1] *B.* 30. 3097. — [2] *Ann.* 144. 71. — [3] *D. R.-P.* 79693. — [4] *B.* 31. 370.

obige Mengen eine Säure, welche 220—240 g H_2SO_4 enthält. Nachdem man vollständig bis zur Trockne eingedampft hat, zieht man mit Äther aus, und durch Lösen in sehr wenig Wasser trennt man die sehr leicht lösliche Phtalonsäure von der Phtalsäure. Es wurden so 80—95 g bei 110° getrockneter Phtalonsäure und 8—10 g Phtalsäure erhalten, was der Ausbeute entspricht, die TSCHERNIAC in seinem Patent angiebt.

Wie es für den guten Erfolg einer Oxydation nicht nötig ist, dafs der zu oxydierende Körper im Wasser gelöst ist, wenn er in ihm nur gut verteilt wird, ersehen wir aus folgendem Verfahren, das für den Abbau komplizierterer Verbindungen von allgemeinem Interesse ist.

Will man nämlich den Abbau einer organischen Verbindung durch Oxydation bewirken, ohne dafs sich vor dem Eintreten oder während dieses Prozesses intramolekulare Umlagerungen vollziehen, so verwendet man dazu nach TIEMANN und SEMMLER[1] zweckmäfsig Chamäleonlösung. Auf einen normalen Abbau, z. B. des äufserst leicht veränderlichen Pinens, eines Terpens von der Formel $C_{10}H_{16}$, darf nur dann mit einiger Sicherheit gerechnet werden, wenn die erste Oxydation in neutraler oder schwach alkalischer Lösung geschieht, da dieser Kohlenwasserstoff bei Anwesenheit von Wasser durch saure Agentien alsbald weitgehend verändert wird, gegen alkalische Agentien aber verhältnismäfsig beständig ist. So bildet sich eine nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzte gesättigte Ketonsäure als Hauptprodukt, zu 50—60 % vom Gewicht des angewandten Pinens, wenn man 300 g von ihm mit 2 Liter Wasser emulsioniert und in die Emulsion, welche sich in einem mit gutem Rührwerk versehenen Behälter befindet, unter stetem Umrühren und guter Kühlung nach und nach 700 g in 6 Liter Wasser gelöstes Kaliumpermanganat tropfen läfst. Die vom Mangansuperoxydhydrat getrennte Flüssigkeit wird auf 2 Liter eingedampft, unter starker Kühlung mit Kohlensäure gesättigt und alsdann, behufs Entfernung unveränderten Pinens und der bei der Oxydation entstandenen neutralen oder schwach sauren Körper entweder wiederholt ausgeäthert oder mit Wasserdampf destilliert, wobei Pinen und die Nebenprodukte in den Äther, bezw. das Destillat übergehen. Der auf die eine oder andere Weise behandelten Lösung wird die gebildete Pinonsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Äther entzogen.

GOLDSTEIN kam vom o-Nitrophenol zum Dinitrodiphenol

$$2\,C_6H_4{<}^{NO_2}_{OH} + O = {}^{HO}_{O_2N}{>}C_6H_3{-}C_6H_3{<}^{OH}_{NO_2} + H_2O\,,$$

indem er zum Nitrophenol so lange eine Lösung von Kaliumpermanganat setzte, bis die anfänglich gelbe Farbe der Flüssigkeit in eine braune umschlug. Nach dem Übertreiben des unverändert gebliebenen Nitrophenols mit Wasserdampf löste er sodann das zurückgebliebene Dinitrodiphenol mittels Natronlauge und fällte es aus dem Filtrat vom Braunstein mittels Salzsäure.

Eine bei Oxydationen mit Permanganat häufiger zu beobachtende Erscheinung ist, dafs mit dieser Oxydation eine gleichzeitige Addition von H_2O

---

[1] *B.* 28. 1345.

verbunden ist. So verhält es sich z. B. mit der lange gekannten Überführung der Harnsäure in Allantoin

$$CO\left<\begin{array}{l}NH-C-NH\\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; C-NH \\ \qquad\;\; | \\ NH-CO\end{array}\right>CO + O + H_2O = CO\left<\begin{array}{l}NH-CH-NH\\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; CO-NH \\ \\ NH_2\end{array}\right>CO + CO_2 .$$

Diese hat aber immer eine schlechte Ausbeute gegeben, bis sie endlich CLAUS[1] zu einer quantitativen machte, indem er feststellte, dafs 2 Mol. Kaliumpermanganat gerade 3 Mol. Harnsäure in der Kälte oxydieren, dafs also auf 1 Mol. Harnsäure genau 1 Atom Sauerstoff kommen mufs. Wenn man jede Erwärmung vermeidet und möglichst bald, nachdem die Farbe des in richtig berechneter Menge zugesetzten Chamäleons verschwunden ist, vom Braunstein abfiltriert und hierauf sofort mit Essigsäure übersättigt, scheidet die farblose, keine Spur von Mangan enthaltende Lösung im Laufe von 24 Stunden 94% der theoretischen Menge an Allantoin ab.

FITTIG[2] hat dann gefunden, dafs es eine allgemeine Reaktion der ungesättigten Säuren ist, bei dieser Oxydation, wenn sie vorsichtig ausgeführt wird, Dioxysäuren zu geben. Man löst dazu die ungesättigte Säure mit Hilfe der berechneten Menge Natriumkarbonat auf und läfst in die sehr stark verdünnte (auf 1 Teil Säure 60—100 Teile Wasser) und durch Eiskühlung beständig auf nahezu 0° gehaltene Lösung eine zweiprozentige Lösung von Permanganat langsam unter Umschütteln eintröpfeln. So liefert auf diesem Wege die Zimtsäure (Phenylakrylsäure) in guter Ausbeute Phenylglycerinsäure

$$C_6H_5-CH=CH-COOH + O + H_2O = C_6H_5-CH.OH-CH.OH-COOH .$$

Er hat später sehr ausführliche Untersuchungen über diese Reaktion anstellen lassen, die z. B. auch für den Akrylsäurerest gilt, wenn er an einem stickstoffhaltigen Ringe sitzt, wie wir aus folgendem ersehen.

EINHORN und SHERMAN[3] haben nämlich z. B. die Akrylsäure der Chinolinreihe

$$C_9H_6N-CH=CH-COOH$$

auf diesem Wege zur entsprechenden Glycerinsäure

$$C_9H_6N-CH.OH-CH.OH-COOH$$

oxydiert. Zu dem Zwecke läfst man zu einer stets auf 0° abgekühlten Lösung von 5 g Chinolylakrylsäure in 0,5 Liter Wasser und der zugehörigen Menge Soda tropfenweise unter fortwährendem mechanischem Umrühren innerhalb 2 Stunden 800 ccm einer halbprozentigen Permanganatlösung fliefsen. Nach

---

[1] *B.* 7. 227. — [2] *B.* 21. 919. — [3] *Ann.* 287. 35.

beendigter Einwirkung wird vom Manganoxydhydrat abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne gedampft und der feste Rückstand wieder in möglichst wenig Wasser aufgelöst. Giebt man zur wässerigen Flüssigkeit nun mit aller Vorsicht in der Kälte so viel Soda, dafs eben noch schwach saure Reaktion herrscht, so scheidet sich infolge des Aussalzens die Chinolylglycerinsäure krystallinisch ab. Läfst man bei der Oxydation die Temperatur über 0^0 steigen oder das Oxydationsmittel zu schnell zutropfen, so erhält man als Verunreinigung kleine Mengen unangegriffener Chinolylakrylsäure nebst Chinaldinsäure $C_9H_6N—COOH$, indem also, dem allgemeinen Gesetz über die Oxydation von Seitenketten entsprechend, dann auch hier die gesamte Seitenkette zu einer Karboxylgruppe oxydiert wird.

b) in dauernd neutraler Lösung.

Ein Beispiel des Erfolges einer Oxydation in dauernd neutraler Lösung haben wir schon Seite 856 angeführt.

Nach Thiele[1] erfolgt die Oxydation des Phenylsemikarbazids zu Phenylazokarbonamid

$$C_6H_5—NH—NH—CO—NH_2 + O = C_6H_5—N{=}N—CO—NH_2 + H_2O$$

am besten in neutraler Lösung. 20 g Semikarbazid in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, werden auf Eis gegossen. Darauf setzt man 30 g Magnesiumsulfat zu und läfst bei etwa 20^0 C. so lange gesättigte Permanganatlösung zulaufen, als dieselbe noch verbraucht wird. Eine Gasentwickelung findet dabei nicht statt. Das ausgeschiedene Superoxyd und die Magnesia werden mit schwefliger Säure in Lösung gebracht. Das ungelöst zurückbleibende Phenylazokarbonamid bildet ein orangegelbes Pulver, das durch Umkrystallisieren gereinigt wird.

Auch technische Verwertung hat diese Oxydation in dauernd neutraler Lösung wegen ihrer vorzüglichen Ausbeute gefunden.

Bedson und King[2] hatten durch Oxydation von Acet-o-toluidid

$NH.CO.CH_3$
CH_3

die Acetanthranilsäure

$NH.CO.CH_3$
$COOH$

durch Oxydation mit Permanganat in schwach essigsaurer Lösung erhalten. Allein die Ausbeute nach diesem Verfahren ist im besten Falle 30 %, und bessere Ausbeuten werden auch nicht erzielt, wenn man die Oxydation in mineralsaurer oder in alkalischer Lösung vornimmt.

---

[1] *B.* 28. 2599. — [2] *J. B.* 1880. 703.

Wenn aber der Oxydationsflüssigkeit Magnesiumsulfat zugefügt, also das im Laufe der Reaktion sich bildende Alkali stetig entfernt wird, so steigt die Ausbeute auf 75 bis 85 %.

Man erhitzt z. B. 5 kg Acet-o-toluidid[1] und 10,33 kg krystallisiertes Magnesiumsulfat mit 600 Liter Wasser in einem mit Rührer, Thermometer und Wasserbad versehenen emaillierten Kessel auf 75 bis 80°, bis klare Lösung entstanden ist, worauf unter Rühren 14,6 kg krystallisiertes Kaliumpermanganat unter Rühren auf einmal zugegeben werden. Die Temperatur steigt dabei auf 85° und wird bis zum völligen Verschwinden des Permanganats, welches etwa $1^1/_2$ Stunde erfordert, auf dieser Höhe erhalten. Die heifse Lösung wird filtriert und das eingeengte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die als farbloser Niederschlag ausfallende Acetanthranilsäure wird nach leichtem Waschen geprefst und bei 70° getrocknet.

c) in alkalischer Lösung.

Die Anwendung von Permanganat in Gegenwart von überschüssigem freiem und auch kohlensaurem Alkali findet ebenfalls häufig statt.

WEITH[2] löste reine Orthotoluylsäure in überschüssiger Natronlauge und versetzte die Lösung alsdann mit etwas mehr Permanganat als der Gleichung

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{COOH} + 2\,KMnO_4 = 2\,MnO_2 + 2\,H_2O + C_6H_4{<}^{COOK}_{COOK}$$

entspricht. Nach 10stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Oxydation beendet. Die schwach grüne Lösung wurde durch etwas Alkohol entfärbt, filtriert und durch Salzsäure die entstandene Phtalsäure ausgefällt.

LUFF[3] löste 2 g Nitrooxyzimmtsäure (Schmelzpunkt 218°) in Soda, erwärmte auf dem Wasserbade und gab langsam 5 g Permanganat in Lösung zu. Nach längerem Erhitzen wurde angesäuert, der ausgeschiedene Braunstein durch Zugabe von Natriumbisulfit in Lösung gebracht, und die klare Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, aus welchem die bei der Reaktion entstandene Nitrooxybenzoesäure

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\CH{=}CH{-}COOH\end{cases} + O_5 = C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\COOH\end{cases} + H_2O + 2\,CO_2$$

erhalten wurde.

v. BAEYER[4] oxydierte das Diacetat des p-Xylilenalkohols

$$C_6H_4{<}^{CH_2-C_2H_3O}_{CH_2-C_2H_3O} \quad \text{zu Terephtalsäure} \quad C_6H_4{<}^{COOH}_{COOH},$$

indem er es in einer grofsen Schale auf dem Wasserbade mit 1 Liter Wasser und 500 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,22 erwärmte und allmählich 4,5 Liter einer 10prozentigen Permanganatlösung eintrug. Schliefslich wurde, wenn nötig, noch so viel Permanganat zugesetzt, dafs die Flüssigkeit violett erschien und diese Farbe auch nach 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beibehielt. Nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats ward das

---

[1] *D. R.-P.* 94629. — [2] *B.* 7. 1058. — [3] *B.* 22. 297. — [4] *Ann.* 245. 139.

abgeschiedene Hyperoxyd auf dem Koliertuch abfiltriert und wegen seiner sehr feinen Verteilung mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen, welches das Durchlaufen dieses Niederschlages verhindert. Ein sehr allmählicher Säurezusatz zur erwärmten Flüssigkeit bewirkt die Abscheidung der Terephtalsäure in Nadeln in einer Ausbeute von 125 % des als Ausgangsmaterial verwendeten Paraxylols.

In sehr verdünnten Lösungen können Oxydationen dieser Art ganz quantitativ verlaufen. So gründen Fox und Wanklin[1] auf der Oxydation einer höchstens 0,25 prozentigen alkalischen Glycerinlösung mittels Permanganat eine quantitative Bestimmungsmethode des ersteren.

d) in saurer Lösung.

Arbeitet man in sauren Lösungen, so ist das Mangan zum Schlufs als gelöstes Oxydul vorhanden, denn dann geht die Oxydation im Sinne der Gleichung

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = O_5 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O$$

vor sich. Auf 2 Mol. Permanganat werden hier also 5 Atome Sauerstoff disponibel. Man pflegt in diesem Falle so zu arbeiten, dafs man abwechselnd Säure und Permanganat zugiebt, also nicht die ganze Säuremenge von vornherein zusetzt. Die Methode ist nur für ziemlich beständiges Ausgangsmaterial verwendbar, da sonst die Gefahr völliger Oxydation droht. Arbeitet man so, dafs man während der Oxydation durch die mit Bikarbonat versetzte Lösung Kohlensäure leitet, so erhöht schon diese schwache Säure die Wirkung bedeutend, wenn auch die Gefahr der völligen Oxydation geringer sein wird.

Von der kräftigen Wirkung des Permanganats in mineralsaurer Lösung wird uns folgendes Patent ein sehr gutes Beispiel geben, in welchem es dazu dient, den in einer Verbindung befindlichen Schwefel gleich bis zur Gruppe SO_3H zu oxydieren, nämlich geschwefelte Naphtalinabkömmlinge in Naphtalinsulfosäuren überzuführen.

Durch Oxydation dieser Schwefelverbindungen kann man zu Sulfosäuren kommen, die sonst kaum darstellbar sind. So waren bis dahin Naphtalinpolysulfosäuren erhalten worden 1. durch Behandeln von Naphtalin oder Naphtalinsulfosäuren mit sulfierenden Mitteln, 2. durch Eliminieren der Amidogruppen aus α- oder β-Naphtylaminpolysulfosäuren. Hierbei können natürlich nur solche Naphtylaminpolysulfosäuren in Betracht kommen, welche durch Sulfieren von α- oder β-Naphtylamin dargestellt sind, denn die durch Nitrieren und darauffolgendes Reduzieren aus Naphtalinsulfosäuren dargestellten Amidonaphtalinsulfosäuren (Naphtylaminsulfosäuren) liefern beim Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff die angewendeten Naphtalinsulfosäuren zurück.

Beim Sulfieren von Naphtalin- oder Naphtylaminsulfosäuren tritt aber, wie Armstrong[2] nachwies, die neu eintretende Sulfogruppe niemals in Ortho-, Para- oder Peristellung zu einer bereits vorhandenen Sulfogruppe ein.

---

[1] *Z. A.* 25. 587. — [2] *Proc. chem. soc.* 1890. 133.

So blieb denn die Zahl der bekannten Naphtalinpolysulfosäuren im Verhältnis zur Zahl der theoretisch möglichen gering, bis folgendes im Jahre 1892 beschriebene Verfahren[1] bekannt wurde, welches den gröfsten Teil der noch unbekannten Polysulfosäuren des Naphtalins darzustellen gestattet, und das wohl auf manch anderen Kohlenwasserstoff übertragen werden kann.

Man geht dabei von Schwefelverbindungen (Sulfhydrylderivaten, Sulfiden, Disulfiden u. s. w.) der Naphtalinsulfosäuren aus, und behandelt dieselben mit Oxydationsmitteln. Dabei wird die schwefelhaltige Gruppe zur Sulfogruppe oxydiert und es resultiert eine Polysulfosäure. Die Ausgangsprodukte jener Schwefelverbindungen der Naphtalinsulfosäuren können auf verschiedene Weise erhalten werden. Am besten gelangt man zu ihnen mittels der von Leuckart[2] angegebenen Methode. Danach läfst man auf die Diazoverbindungen aromatischer Amine xanthogensaure Salze einwirken und zersetzt die zunächst entstandenen Xanthogensäureverbindungen durch Behandeln mit Alkalien. Aus Diazonaphtalinchlorid läfst sich so z. B. Naphtylsulfhydrat erhalten. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des letzteren, die schon der Luftsauerstoff bewirkt, entstehen zum mehr oder weniger grofsen Teile nebenher stets die entsprechenden Disulfide, und unterwirft man Diazonaphtalinmonosulfosäuren der Einwirkung von xanthogensauren Alkalien, so resultieren beim Verseifen der zunächst gebildeten Xanthogensäureprodukte fast ausschliefslich Naphtalinsulfosäuredisulfide (bezw. deren Salze) von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6 . SO_3H \\ S \\ S \\ C_{10}H_6 . SO_3H \end{array}$$

Derartige Schwefelverbindungen kann man übrigens auch in analoger Weise aus thiokohlensauren Salzen und Diazoverbindungen gewinnen, wie Lustig[3] gefunden hat.

Auf diese Art lassen sich sämtliche α- und β-Naphtylaminmono-di- und trisulfosäuren durch Diazotieren und Behandeln der entstandenen Diazoverbindungen mit thiokohlensauren oder xanthogensauren Salzen in Schwefelverbindungen überführen, die bei der Oxydation Naphtalin-di-tri- und tetrasulfosäuren liefern. Als beste Oxydationsmittel erweisen sich Manganate.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der $\alpha_1\, \alpha_2$-Naphtalindisulfosäure dient diejenige Disulfidverbindung, welche man durch Einwirkung diazotierter Naphtionsäure auf äthylxanthogensaures Kalium und darauffolgendes Verseifen der zunächst entstehenden α-Xanthogennaphtalinsulfosäure gewonnen wird.[4] 50 kg dieses Naphtalinsulfosäuredisulfids werden unter Zusatz von Soda bis zur stark alkalischen Reaktion in etwa 600 Liter Wasser gelöst. Zu der kalten Lösung läfst man eine Auflösung von 50 kg Kaliumpermanganat in 1000 Liter Wasser unter Umrühren zufliefsen, bis eine Rotfärbung etwa $^1/_2$ Stunde bestehen bleibt. Dann wird aufgekocht, filtriert und das Filtrat nach dem Neutralisieren mit Salzsäure und Einengen mit der nötigen Menge Chlorbariumlösung versetzt. Man erhält einen sandigen Niederschlag des

---

[1] *D. R.-P.* 70296. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 41. 179. — [3] *Gazz. chim.* 21. 213.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 41. 219.

Bariumsalzes der neuen Säure. Durch Kochen mit Sodalösung wird es ins Natriumsalz übergeführt.

Die Darstellung der Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2 \beta_3 \alpha_4$-tetrasulfosäure gestaltet sich folgender Art: 10 kg des aus diazotierter α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure [1]

SO_3H N═══N SO_3H; SO_3H HO_3S; SO_3H HO_3S

durch Einwirkung auf xanthogensaures Kalium und nachherige Verseifung gewonnenen Naptalintrisulfosäurebisulfids

SO_3H S——S SO_3H; SO_3H HO_3S; SO_3H HO_3S

werden in 100 Liter Wasser unter Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaktion gelöst. Die alkalische Lösung wird mit einer Lösung von 5,2 kg Kaliumpermanganat in 100 Liter Wasser wie vorhergehend beschrieben oxydiert. Die filtrierte Lösung des tetrasulfosauren Salzes wird nach dem Neutralisieren mit Salzsäure eingedampft, bis sich eine Krystallhaut zeigt. Beim Erkalten krystallisiert dann das Salz der Tetrasulfosäure

SO_3H SO_3H; SO_3H; SO_3H

aus.

Zur Jodosobenzoesäure[2] kommt man so, dafs man 2 Teile fein zerriebene o-Jodbenzoesäure

$$C_6H_4<^{J}_{COOH} + O = C_6H_4<^{(JO)}_{COOH}$$

mit 40 Teilen einer Permanganatlösung übergiefst, die in 300 ccm 8 g festes Permanganat enthält. Dazu werden dann 4 Teile konzentrierte Schwefelsäure, in 30 Teilen Wasser gelöst, gegeben, worauf das ganze zum Sieden erhitzt wird. Nach sehr kurzem Kochen versetzt man sofort mit 280 Teilen Wasser, kocht nochmals eine halbe Minute und filtriert heifs. Beim Erkalten scheidet sich alsdann die Jodosobenzoesäure aus.

Eine sehr vorsichtige Art dieser Oxydation ist folgende. Laves[3] löste 5—10 g Trithioameisensäurephenylester, dessen Oxydation mit Natronlauge und Permanganat nur Benzolsulfosäure lieferte, in Benzol und setzte nach und nach unter beständigem Schütteln mit Permanganatlösung so viel Schwefelsäure zu, dafs die Flüssigkeit dauernd schwach sauer blieb. Nach ca. zwei-

---

[1] *D. R.-P.* 56068. — [2] *D. R.-P.* 69384. — [3] *B.* 23. 1415.

ständiger Einwirkung wurde die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und überschüssiges Permanganat durch schweflige Säure entfernt. Im wässerigen Filtrat befanden sich allerdings auch jetzt bedeutende Mengen Benzolsulfosäure. Aus dem getrockneten Braunsteinrückstand extrahierte Alkohol aber nunmehr das gesuchte Disulfonsulfid. Verfährt man jedoch so, dafs man den in wenig Benzol gelösten Ester[1] mit einer abgekühlten Mischung gleicher Teile 5 prozentiger Permanganatlösung und 2 prozentiger Schwefelsäure unter beständigem Schütteln nach und nach versetzt, bis von neuem zugesetztes Permanganat nicht mehr entfärbt wird, löst sodann das Manganhyperoxyd mit schwefliger Säure, so hinterbleibt das im Wasser unlösliche Oxydationsprodukt beim Verdunsten des Benzols in doppelter Ausbeute.

Als keines der bis dahin üblichen Oxydationsverfahren Tetrabromxylol in Tetrabromterephtalsäure irgendwie vollständig überzuführen vermocht hatte,

$$C_6Br_4<^{CH_3}_{CH_3} + O_6 = C_6Br_4<^{COOH}_{COOH} + 2H_2O,$$

gelang es Rupp,[2] dieses mittels einer kombinierten Oxydationswirkung von Kaliumpermanganat und Salpetersäure zu erreichen. Dazu wurden 3 g Tetrabrom-p-xylol mit 2 g Kaliumpermanganat und 30 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15—1,20 6—8 Stunden lang im Einschlufsrohr auf 180° erhitzt, wonach der Körper in nadelig krystallisierte Säure verwandelt und das Mangan als Nitrat in Lösung gegangen ist. Die Temperatur bedarf einer sorgfältigen Regulierung, da eine Erhöhung derselben Zerstörung der Substanz zur Folge hat.

Zur Oxydation von Tetrachlor-p-xylol wurden 2 g Kaliumpermanganat und 40 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. ca. 8 Stunden ebenfalls auf 180° erhitzt.

Diese Oxydationen zeigen uns, welche Schutzwirkung das reichlich vorhandene Halogen hier ausübt, denn dafs p-Xylol an sich eine Oxydation zu Terephtalsäure auf diesem Wege ertrüge, ist nicht anzunehmen, es würde wohl sicher völlig zerstört werden. Während reichliche Nitrogruppen, wie wir vom Trinitrobenzol her wissen, das Oxydieren erleichtern, und auch die Einführung der Amidogruppe in den Benzolring seine Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxydationsmitteln mindert, scheinen reichliche Mengen von Halogen es also sehr zu erschweren. Ein weiteres merkwürdiges Beispiel, das wir des Zusammenhanges halber gleich mit heranziehen wollen, für die schützende Wirkung von Nachbargruppen auf eine Methylgruppe, und die Möglichkeit der Aufhebung dieser Schutzwirkung, lernen wir zwei Seiten weiterhin kennen. Während nämlich die Methylgruppe in der Tolylamidoessigsäure $C_6H_4<^{CH_3}_{NH-CH_2-COOH}$ zur Karboxylgruppe direkt zu oxydieren nicht gelungen ist, macht dieses gar keine Schwierigkeiten, wenn man vorher das zweite Amidwasserstoff-

---

[1] *B.* 25. 347. — [2] *B.* 29. 1625.

atom alkyliert, also z. B. von der Acetyltolylamidoessigsäure $C_6H_4<^{CH_3}_{N<^{CH_2-COOH}_{CO-CH_3}}$ oder wenn man von der Nitrosyltolylamidoessigsäure ausgeht.

e) in festem Zustande.

Die Verwendung von festem Permanganat, das man als solches den Lösungen zusetzt, oder das man direkt mit dem zu oxydierenden Körper geradezu erhitzt, scheint, wie sich in neuerer Zeit immer mehr zeigt, eine ebenfalls mit vorzüglichem Erfolge anwendbare Oxydationsform zu sein.

Schon lange hat man auf aromatische Sulfide trockenes Permanganat in essigsaurer Lösung wirken lassen, um sie zu Sulfonen zu oxydieren, indem man es in gepulvertem Zustande in theoretischer Menge zugab. Doch blieb das Verfahren ziemlich unbeachtet.

Knorr[1] hat 20 Teile 1-Phenyl-3-methylpyrazol in 1200 Teilen 17prozentiger Schwefelsäure gelöst und sie durch 200 Teile Permanganat, die er unter Eiskühlung allmählich in feingepulvertem Zustande zufügte, oxydiert. Anfangs verläuft die Reaktion rasch unter lebhafter Kohlensäureentwickelung, wird sie träger, so giebt man noch etwas konzentrierte Schwefelsäure zu. Nach beendigter Oxydation wurde vom vorhandenen Braunstein abfiltriert, die freie Schwefelsäure durch 460 Teile Chlorbarium entfernt, und die jetzt salzsaure Lösung des Methylpyrazols eingedampft. Schwächt man die Widerstandsfähigkeit des Benzolkerns durch Einführung einer Amidogruppe ab, so geht die Oxydation des Amidophenylmethylpyrazols, das man durch Nitrieren und Reduzieren leicht aus dem genannten Ausgangsmaterial erhält, rascher und leichter vor sich.

Die Oxydation des Dimethylfurazans

$$\begin{matrix} CH_3-C=N \\ | \\ CH_3-C=N \end{matrix}\!\!>O \quad \text{zur Methylfurazankarbonsäure} \quad \begin{matrix} CH_3-C=N \\ | \\ COOH-C=N \end{matrix}\!\!>O$$

führt man nach Wolff[2] am besten folgender Art aus.

Zu einer kalten Lösung von 6 g Dimethylfurazan in 150 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 1 H_2O) werden unter häufigem Umschütteln 50 g feingepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen gegeben. Sobald eine Probe auf Zusatz von Wasser völlige Entfärbung zeigt, gieſst man die dicke Flüssigkeit in Eiswasser, filtriert ab und zieht das Filtrat einige Male mit Äther aus. Die Säure hinterbleibt zunächst beim Abdestillieren des Äthers als dickes Öl, das im Exsiccator bald erstarrt. Die trockene Krystallmasse, deren Gewicht 5—6 g beträgt, wird durch Umkrystallisieren aus heiſsem Benzol gereinigt. Als Nebenprodukte treten Blausäure, Salpetersäure, und gewöhnlich auch etwas Furazandikarbonsäure auf; letztere ist in Benzol kaum löslich.

Nach Mauthner und Suida[3] soll sich Tolylamidoessigsäure $C_6H_4<^{CH_3 \,(1)}_{NH-CH_2-COOH \,(2)}$ (welche man aus Toluidin und Monochloressigsäure

[1] *Ann.* 279. 220. — [2] *B.* 28. 71. — [3] *M. Ch.* 9. 727.

erhält) nicht zur zugehörigen Säure, die, weil das Ausgangsmaterial auch Tolylglycin heifst, als Phenylglycin-o-karbonsäure $C_6H_4<\begin{smallmatrix}COOH\\NH-CH_2-COOH\end{smallmatrix}$ bezeichnet wird, oxydieren lassen. Die Säure hat hernach ihre grofse Wichtigkeit in der Indigosynthese erhalten. Aber im Gegensatz zur freien Säure lassen sich, worauf wir schon hinwiesen, wie 1898 gefunden wurde, ihre Acylverbindungen[1] mit festem Permanganat leicht und glatt oxydieren.

Man suspendiert dazu 20,7 kg Acet-o-tolylglycin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_3\\N<\begin{smallmatrix}CH_2-COOH\\CO-CH_3\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$ in 200 Liter Wasser, und versetzt bei einer Temperatur von 80° nach und nach mit 40 kg krystallisiertem Permanganat. Die Oxydation vollzieht sich bei der angegebenen Temperatur in kurzer Zeit. Nachdem die Flüssigkeit entfärbt ist, filtriert man vom Braunstein ab, und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an, worauf sich die Acetphenylglycinorthokarbonsäure sofort in Krystallen abscheidet.

Auch kann man so verfahren, dafs man 26,9 kg Benzoyl-o-tolylglycin in 500 Liter Wasser suspendiert und durch allmähliche Zugabe von 35 kg krystallisiertem Permanganat bei 80° oxydiert. Hier scheidet sich die Benzoylglycin-o-karbonsäure hernach als Öl ab, welches aber bald erstarrt.

Doch müssen die Erfolge des Arbeitens nach diesem Verfahren nicht allen Ansprüchen genügen, und wie man Amidogruppen auch in ganz anderer Weise als auf dem Wege des Acylierens u. s. w. schützen kann, ersehen wir aus folgendem Wege, der so zur Phenylglycinkarbonsäure führt, dafs man o-Tolylglycin[2] nitrosiert, das entstandene Nitroso-o-tolylglycin zu Nitrosophenylglycin-o-karbonsäure oxydiert, und diese Nitrosoglycinkarbonsäure durch Abspaltung des Nitrosyls in Phenylglycinkarbonsäure überführt. Hier erfolgt also der Schutz der stickstoffhaltigen Seitenkette während der Oxydation durch Nitrosierung. Das Nitrosyl bietet dabei im Vergleich mit den Acylen den Vorteil, dafs es sich bei niedriger Temperatur mit Tolylglycin ohne Nebenreaktion und ohne Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung, welche beim Acetylieren und Benzoylieren des o-Tolylglycins eintritt, vereinigen läfst

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}\overset{\overset{NO}{|}}{N}-CH_2-COOH\\CH_3\end{smallmatrix} + 3O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}\overset{\overset{NO}{|}}{N}-CH_2-COOH\\COOH\end{smallmatrix} + H_2O.$$

Gegen einen Überschufs von Permanganat ist Nitrosophenylglycinkarbonsäure besonders in alkalischer und neutraler Lösung sehr beständig, und verwandelt sich nicht in eine am Stickstoff nitrierte Säure.

Zur Nitrosierung des Tolylglycins werden 33 g von ihm in 300 ccm 20prozentiger Schwefelsäure und 300 ccm Wasser gelöst, und unter Eiskühlung durch Zusatz einer wässerigen Lösung von 15 g Natriumnitrit nitrosiert, worauf sich Nitroso-o-tolylglycin als Öl abscheidet. Dieses Produkt löst man, ohne von der schwefelsauren Flüssigkeit zu trennen, mit etwa 230 g Krystallsoda auf, und trägt in die auf 75—85° erwärmte Lösung unter Rühren allmählich 80 g pulverisiertes Kaliumpermanganat und dann so viel

---

[1] *D. R.-P.* 102893. — [2] *D. R.-P.* 121287.

3—4prozentige Permanganatlösung ein, bis die Oxydation beendet ist. Um die Nitrosophenylglycinkarbonsäure abzuscheiden, wird die alkalische filtrierte Lösung mit Eis gekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz gesättigt, worauf sie krystallinisch ausfällt. (Die Abspaltung der Nitrosogruppe erfolgt etwa so, dafs man 45 g der Säure und 60 g krystallisierte Soda in 600 ccm Wasser löst, und nach Zusatz von 300 ccm 15prozentiger Natronlauge allmählich 90 g Zinkstaub einträgt. Nach etwa einstündigem Kochen ist die Ammoniakentwickelung beendet, worauf man die Phenylglycinkarbonsäure durch Salzsäure ausfällt, und aus Methylalkohol umkrystallisiert.)

Semmler[1] fand bei seinen Versuchen, das Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$, welches ein Benzolderivat ist, und mit der Myristinsäure nichts zu thun hat, zu oxydieren, dafs Salpetersäure sowie Chromsäure viel zu heftig einwirken, um brauchbar zu sein. Als bestes Mittel erwies sich ihm Kaliumpermanganat. 4 g von diesem werden zu äufserst feinem Pulver zerrieben und mit 3 g geschmolzenem Myristicin übergossen, so dafs das Kaliumpermanganat vollständig damit durchtränkt wird. In einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, wird das Ganze zu feinem Pulver zerdrückt und langsam in kleinen Portionen in Wasser, welches auf 90—100° gehalten wird, eingetragen. Nach vollendeter Oxydation erhitzt man zum Sieden, filtriert heifs und zieht den Manganrückstand mehrere Male mit heifsem Wasser aus. Aus dem Filtrat scheidet sich der Myristicinaldehyd $C_7H_4O_2<^{O.CH_3}_{CHO}$ ab. Auf Ansäuern des Filtrats von diesem mit Phosphorsäure scheidet sich jetzt aus ihm die Myristicinsäure $C_8H_7O_3$—COOH aus.

Kaliumpersulfat.

Ihre ausgedehnten Arbeiten über Oxydationen mit Peroxyden begannen Baeyer und Villiger[2] mit Untersuchungen über die oxydierende Wirkung des Kaliumpersulfats. Weiteres über diese finden wir bei der Sulfomonopersäure. Sie brachten das „Carosche Reagens“ in drei Formen zur Anwendung. Erstens als trockenes Reagens. Dazu wurden 11 g konzentrierter Schwefelsäure in einer Reibschale mit 10 g Kaliumpersulfat verrieben, nach zehn Minuten langem Stehen 30 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzugegeben und nochmals so lange verrieben, bis ein ganz trockenes Pulver entstanden war. In dieser Form ist das Reagens bei Abschlufs von Feuchtigkeit haltbar und für die meisten Zwecke am brauchbarsten.

Das flüssige Reagens wurde durch Zusammenreiben von Kaliumpersulfat mit dem dreifachen Gewicht konzentrierter, mit einem Mol.-Gew. Wasser versetzter Schwefelsäure erhalten.

Das verdünnte Reagens endlich stellten sie so her, dafs sie 11 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 g Kaliumpersulfat verrieben und mit Eis auf 50 ccm brachten.

Zur Oxydation von Menthon wurde das trockene aus 38 g Persulfat dargestellte Reagens in einem Erlenmeyer-Kolben mit Eiswasser gekühlt

[1] *B.* 24. 3821. — [2] *B.* 32. 3628.

und allmählich unter Umrühren 15 g Menthon $C_{10}H_{18}O$ hinzugesetzt mit der Vorsicht, dafs die Temperatur nie über 20° stieg. Nach 24 stündigem Stehen wurde die bräunliche Masse mit Wasser versetzt, einige Male ausgeäthert und die Ätherlösung erst mit Bikarbonat, dann mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalilöslichen braunen Substanzen wurden nicht näher untersucht, dagegen die im Äther zurückgebliebenen 9 g der fraktionierten Destillation unterworfen. Auf diesem Wege wurde ein Lakton von der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ erhalten.

Übergiefst man vor dem Zusatz des Menthons das trockene Reagens mit Eisessig,[1] so erreicht die Ausbeute an Lakton 90%.

Zur Oxydation des Terpineols wurden 5 g von ihm unter Zusatz einiger Tropfen Äther mit 50 ccm des verdünnten Reagens geschüttelt. Als das Terpineol nach ganz kurzer Zeit verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit Kaliumkarbonat neutralisiert, zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahiert. Es wurde so in reichlicher Ausbeute ein sirupöses, bei 15 mm Druck zwischen 185—190° siedendes Produkt erhalten, welches sich als Trioxyhexahydrocymol erwies.

Auch war schon gefunden worden, dafs Persulfat auch hydroxylierend auf Phenole bezw. substituierte Phenole wirkt. So kann man auf diesem Wege z. B. aus der Salicylsäure $C_6H_4.OH(1)COOH(2)$ die Hydrochinonkarbonsäure $C_6H_4.OH(1)COOH(2)OH(4)$ erhalten. Diese Hydroxylierung tritt nämlich an der Parastellung im Verhältnis zum schon vorhandenen Hydroxyl ein.

Man löst hierzu 180 g Salicylsäure[2] in 4 Litern verdünnter Natronlauge, 250 g NaOH enthaltend. Unter Abkühlen giebt man eine Lösung von 350 g Kaliumpersulfat in 3,5 Liter Wasser hinzu und läfst unter andauerndem Kühlen 2—3 Tage stehen oder erwärmt einige Zeit auf 40°. Das Verschwinden des aktiven Sauerstoffs stellt man auch hier durch Prüfen einer in der Kälte mit Salzsäure angesäuerten Probe der Lösung mit Jodkaliumstärkepapier fest. Ist es eingetreten, so macht man in der Kälte sauer, und schüttelt mit Äther unverändert gebliebene Salicylsäure aus. Man erhitzt sodann zum Kochen, wobei der Zerfall eines intermediären Zwischenprodukts sich vollzieht. Schüttelt man die erkaltete Lösung jetzt wiederum mit Äther, so erhält man als Rückstand aus diesem die Hydrochinonkarbonsäure in guter Ausbeute.

Von Liebermann und Vosswinkel[3] war das Kaliumpersulfat schon vorher folgender Art benutzt worden. Der aus je 1 kg Cochenille bezw. aus je 150 g Cochenillekarmin bereitete Farbstoff befand sich in 3 Litern angesäuerter wässeriger Lösung. Zu dieser wurden bei gewöhnlicher Temperatur 125 g festes Kali, in etwa 250 ccm Wasser gelöst, und 100 g mit Wasser angeriebenes Kaliumpersulfat gegeben. Nach kurzer Zeit trat ein Farbenumschlag ein, indem die violette Farbe der Lösung in Gelbbraun überging, und sich zugleich ein brauner, zum Teil aus anorganischen Salzen bestehender Niederschlag abschied. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat angesäuert und auf $^1/_6$ seines Volumens eingedampft, wobei die Lösung tief nachdunkelt. Diese Lösung wurde dann mit Äther, dem absichtlich etwas Alkohol zu-

[1] *B.* 33. 860. — [2] *D. R.-P.* 81297. — [3] *B.* 30. 688.

gesetzt war, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Abdestillieren schwach gelbliche krystallinische Krusten. Das Ausschütteln mufste oftmals wiederholt werden, um die gesamte ätherlösliche Substanz zu extrahieren. Die Ausbeuten waren, solange kleinere Mengen Substanz, z. B. 50 g Karmin in Arbeit genommen wurden, nicht gerade ausnehmend schlecht, indem sie etwa 10 % des vorhandenen Farbstoffs an der neuen Substanz ergaben; mit wachsender Materialmenge aber verschlechterten sie sich beträchtlich, so dafs z. B. bei der gröfsten, noch ohne Kenntnis dieser Sachlage von uns verarbeiteten Portion von 7,5 kg Cochenille schliefslich nur 40 g an rohem Oxydationsprodukt erhalten wurden. Es waren infolge dieser Oxydation mehrere Säuren entstanden, deren Trennung recht umständlich war.

Kaliumpyrochromat.

Das Kaliumpyrochromat wird auch heute meist noch unrichtigerweise kurzweg Kaliumbichromat[1] genannt. Seine Formel $K_2Cr_2O_7$ entspricht doch aber der des Kaliumpyrosulfats $K_2S_2O_7$ und nicht der des Kaliumbisulfats $KHSO_4$.

An seiner Statt findet jetzt immer mehr das weit leichter im Wasser, und, was wichtiger ist, im Gegensatz zum Kaliumpyrochromat auch in Eisessig lösliche Natriumpyrochromat Verwendung, siehe deshalb auch bei diesem. In rein chemischer Beziehung ändert sich durch diesen Ersatz nichts.

Um das Pyrochromat als Oxydationsmittel für organische Körper zu benutzen, macht man meist aus ihm mittels Schwefelsäure, die man mit 2 bis 3 Teilen Wasser verdünnt hat, die Chromsäure frei. Dieses „Chromsäuregemisch“ gelangt sehr häufig zur Verwendung. Man nimmt meist auf 40 Teile $K_2Cr_2O_7$ 55 Teile H_2SO_4, welch letztere also etwa mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt wird. Das so erhaltene Gemisch setzt man dem zu Oxydierenden zu, oder läfst es in dünnem Strahle zufliefsen, worauf sich die Reaktion nicht gerade häufig in der Kälte vollzieht, sondern meist durch Kochen unterstützt werden mufs.

Ein Überschufs an Schwefelsäure über die theoretische Menge pflegt die Oxydation zu beschleunigen. Nach Beilstein[2] soll man für aromatische Kohlenwasserstoffe das Vierfache ihres Gewichts an Pyrochromat verwenden, und Popow[3] empfiehlt als passende Mischung für Ketongewinnung 3 Teile $K_2Cr_2O_7$, 1 Teil Schwefelsäure und 10 Teile Wasser.

Die Wirksamkeit des Gemisches berechnet man unter der Annahme, dafs die Chromsäure bei der Reaktion in Chromoxyd Cr_2O_3 übergeht.

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + O_3.$$

Auf ein Molekül Pyrochromat werden also drei Atome Sauerstoff disponibel.

Die seinerzeit von Fittig[4] geäufserte Ansicht, dafs alle Orthoverbindungen beim Behandeln mit Pyrochromat und Schwefelsäure nicht die für die Meta-

---

[1] Die erste genauere Untersuchung über die Anwendbarkeit des Pyrochromats als Oxydationsmittel auf nassem Wege hat Penny (*J. pr. Ch.* 1. 55. 210) für Zwecke der Titrierung gemacht.

[2] *Ann.* 133. 4. — [3] *Ann.* 161. 291. — [4] *Z. Ch.* 1871. 179.

und Paraverbindungen charakteristischen Oxydationsprodukte liefern, sondern ganz zerstört werden, kann nach einzelnen im Laufe der Jahre gemachten Beobachtungen nicht mehr voll aufrecht erhalten werden.[1]

Hat man mit dem Gemisch Säuren, welche im Wasser sehr schwer löslich oder unlöslich sind, zu oxydieren, so löst man sie erst in Natriumkarbonat unter möglichster Vermeidung eines Überschusses, und läfst dann, damit das Oxydationsgemisch auf solche Säuren in feiner Verteilung einwirken kann, diese Lösung zur siedenden Chromsäuremischung laufen.

Wenn auch nach PFEIFER[2] Chromsäure als Oxydationsmittel für Alkohole, um sie in Aldehyde überzuführen, besonders brauchbar sein soll, so läfst sich diese Oxydation doch ebenfalls unter passend ausprobierten Bedingungen mit ebenso guter Ausbeute mit dem Chromsäuregemisch ausführen. Die Chromsäure in beiderlei Anwendungsformen eignet sich deshalb besonders für Aldehydgewinnungen aus Alkoholen, weil sie fast niemals dessen sofortige Weiteroxydation zur Säure veranlafst, wie das z. B. Kaliumpermanganat zu thun pflegt.

Zur Gewinnung von Isobutylaldehyd verfährt LIPP[3] daher so, dafs er 100 g Isobutylalkohol und 750 ccm Wasser in eine Retorte bringt und 95 g aus Kaliumpyrochromat freigemachte Chromsäure zugiebt. Dazu löst er die entsprechende Menge Pyrochromat in ihrem fünffachen Gewicht warmen Wassers, und setzt die berechnete Menge Schwefelsäure zu. Nach Erhitzen des Retorteninhalts auf 70—80° läfst er dieses Oxydationsgemisch durch einen mit einem Hahn versehenen Trichter allmählich zutropfen. Verfasser fand es zur Vermeidung jeder Weiterveränderung des Aldehyds vorteilhaft, bei der Destillation gleichzeitig Kohlensäure durchzuleiten, um sie möglichst zu befördern. Aus dem Destillat wird der Aldehyd schliefslich durch Schütteln mit saurem Natriumsulfit in Form seiner Bisulfitverbindung abgeschieden, aus der ihn eine Destillation mit der genügenden Menge von Natriumkarbonatlösung wieder in Freiheit setzt.

Auch die Überführung von Alkoholen von hochmolekularer Konstitution in Ketone (Aldehyde) läfst sich mittels der Mischung in ausgezeichneter Weise[4] nach der BECKMANNschen[5] Methode ausführen, mit Hilfe deren er zuerst Menthol, welches für schwierig oxydierbar galt, fast quantitativ in Linksmenthon überführte. Zu einer Lösung von 60 g (1 Mol.) Kaliumpyrochromat und 50 g (2,5 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure in 300 ccm Wasser, welche auf etwa 30° gebracht ist, bei welcher Temperatur Salz auszukrystallisieren beginnt, fügt man auf einmal 45 g Menthol. Dieses färbt sich sofort oberflächlich infolge der Bildung einer Chromverbindung tief schwarz. Nun braucht man nur noch fleifsig zu schütteln, um den Oxydationsprozefs sich vollziehen zu lassen. Die Flüssigkeit nimmt eine tiefdunkelbraune Färbung an, indem sie sich freiwillig mehr und mehr erwärmt. Unter vorübergehendem Erweichen geht das Menthol vollkommen in eine kleinkrystallinische Chromverbindung über. Erst wenn die Temperatur auf 53° steigt, zerschüttelt sich plötzlich die schwarze Chromverbindung zu einer braunen Masse, die alsbald unter Abscheidung von Menthon zerfliefst. Sollte die angegebene Temperatur

---

[1] *Am. Ch.* 1. 36. — [2] *B.* 5. 699.
[3] *Ann.* 205. 2. — [4] *B.* 26. 822.
[5] *Ann.* 250. 325.

nicht erreicht werden, so nimmt man äufsere Wärme zu Hilfe; bei gröfseren Substanzmengen kühlt man entsprechend ab.

Dafs Aldehyde vorkommen, die durch das Chromsäuregemisch zur Säure oxydiert werden, ersehen wir aus den Angaben KIRPALS,[1] der p-Azoxybenzaldehyd in Eisessig löste und hierzu die berechnete Menge Pyrochromat, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, zufügte. Alsbald tritt eine lebhafte Reaktion ein, die Flüssigkeit färbt sich grün, gleichzeitig scheidet sich ein grauweifser Niederschlag ab. Da dieser Niederschlag in allen angewandten Lösungsmitteln fast unlöslich war, konnte er nur durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure gereinigt werden, worauf er sich als p-Azoxybenzoesäure erwies.

Manchesmal ist es nötig, konzentriertere Schwefelsäure, als oben angegeben wurde, zu verwenden. So gelingt nach GRÄBE und SCHULTESS[2] die Oxydation des Thioxanthons — die übrigens mit Chromsäure in Eisessig glatt erfolgt — mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure nur, wenn letztere 50prozentig zur Anwendung kommt. Man erhält Benzophenonsulfon.

$$C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{CO}}{>}C_6H_4 + O_2 \;=\; C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{CO}}{>}C_6H_4.$$

An Stelle der Schwefelsäure können auch andere Säuren zum Freimachen der Chromsäure aus dem Pyrochromat Verwendung finden. Die geeignetste von ihnen ist wohl die Essigsäure, neben der aber Salpetersäure und Salzsäure auch in Betracht kommen, obgleich bei letzterer die Gefahr der Chlorentwickelung vorhanden ist.

Kaliumpyrochromat und Eisessig vermögen geradezu zu fast theoretischen Ausbeuten zu führen. So erhält man fast quantitativ Naphtalsäure aus Acenaphten, wenn man nach ANSELM[3] so verfährt: 100 g Acenaphten

H_2C——CH_2 (Naphthalinring),

600 g fein pulverisiertes Kaliumpyrochromat und 1200 ccm Eisessig werden zuerst während fünf Stunden auf dem Wasserbade auf ungefähr 80° erwärmt und dann am Rückflufskühler 25 Stunden lang bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt. Der Kolbeninhalt wird hernach in kaltes Wasser gegossen, und so viel Schwefelsäure zugegeben, bis eine schwer lösliche, das Filtrieren verhindernde Chromverbindung in Lösung gegangen ist. Der abfiltrierte Niederschlag wird kochend in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit etwas Tierkohle entfärbt und dann gefällt. Es werden so 125 g Säure

COOH COOH (Naphthalinring)

statt der theoretischen 140 g erhalten. (Siehe aber beim Natriumpyrochromat.)

---

[1] *B.* 30. 1599. — [2] *Ann.* 263. 10. — [3] *B.* 25. 653.

Auch Kaliumpyrochromat und Salpetersäure[1] sind ehemals verwendet worden. So oxydierten Gräbe und Liebermann 1 Teil Tetrabromanthracen mit 2 Teilen chromsaurem Kalium und 5—6 Teilen farbloser Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) in einem geräumigen Kolben. Anfangs ist die Reaktion sehr heftig und es entweicht Brom. Nachdem die Entwickelung der Bromdämpfe aufgehört hat, wird mit Wasser verdünnt, und die ausgefallene gelbe Masse von Bibromanthrachinon aus Benzol umkrystallisiert. (Die Oxydation gelingt weit besser mit Chromsäure und Eisessig.)

Die Verwendung von Salzsäure zum Freimachen der Chromsäure scheint auf Patente beschränkt geblieben zu sein. So empfahl Heinzemann[2] Anthracen mittels Kaliumpyrochromat und Salzsäure zu Anthrachinon zu oxydieren. In einem späteren Patent[3] sollen 10 kg o-Amidophenol mit 20 kg Salzsäure und 200 Litern Wasser in Lösung gebracht werden, worauf man nach und nach eine Lösung von 10 kg Kaliumpyrochromat zufließen läßt. Nach einiger Zeit neutralisiert man die freie Säure und salzt den entstandenen braunen Farbstoff mit Kochsalz aus.

Nach den Angaben eines weiteren Patentes,[4] in welchem mit einer Kondensation zugleich eine Oxydation verbunden wird, findet, wenn man Diamidoderivate des Diphenylmethans in Lösung bei Gegenwart von Monaminen oxydiert, die synthetische Bildung von Triphenylmethan-(Rosanilin-) Farbstoffen statt. Falls die betreffenden Basen schwer im Wasser löslich sind, ist ein Zusatz von Alkohol bei der Bildung zweckmäßig.

60 kg Diäthyldibenzyldiamidodiphenylmethandisulfosäure werden z. B. in der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge gelöst, und mit einer Lösung von 17 kg Diphenylamin in 100 kg Alkohol und 22 kg Salzsäure von 20° B. versetzt. Dann giebt man 20 kg Pyrochromat zu und erwärmt 24 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dieser Zeit wird der Alkohol abdestilliert, die Lösung filtriert und der rotblaue Farbstoff mit Kochsalz abgeschieden. Seine Bildung und Zusammensetzung ergiebt folgende Gleichung:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_6H_3.N{C_2H_5 \atop C_7H_7}.SO_3H\\C_6H_3.N{C_7H_7 \atop C_2H_5}.SO_3H\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>NH + O_2 = HO-C\!\!\begin{matrix}\diagup C_6H_3.N{C_2H_5 \atop C_7H_7}.SO_3H\\-C_6H_4.NH.C_6H_5\\\diagdown C_6H_3.N{C_7H_7 \atop C_2H_5}.SO_3H\end{matrix} + H_2O.$$

Die Homologen des Diphenylamins sowie die entsprechenden tertiären Basen geben analoge Resultate.

Kupferacetat.

Baeyer[5] oxydierte eine sehr empfindliche Hydrazoverbindung von der Formel $C_{24}H_{28}N_4O_4$ so, daß er 1 g der Verbindung in 15 ccm absolutem Alkohol in der Wärme löste, und zu der siedenden Flüssigkeit eine heiße, gesättigte und mit etwas Eisessig versetzte Lösung von 0,7 g neutralem Kupferacetat zufügte. Filtrierte er alsdann die durch Ausscheidung von Kupferoxydul rot gefärbte Flüssigkeit auf Eis, so schieden sich nach kurzer

[1] *Ann. Suppl.* 7. 288. — [2] *D. R.-P.* 4570. — [3] *D. R.-P.* 59964.
[4] *D. R.-P.* 62339. — [5] *B.* 24. 2693.

Zeit gelbe Nadeln des Oxydationsproduktes von der Formel $C_{24}H_{24}N_4O_4$ ab. Der ursprüngliche Körper hatte durch diese Oxydation also vier Wasserstoffatome verloren.

Kupferlösung, alkalische.

Die Brauchbarkeit alkalischer Kupferlösungen als Oxydationsmittel ist seit langer Zeit, aber allgemeiner nur für den Traubenzucker, bekannt. Sie dient jedoch hier nicht zur Darstellung von Oxydationsprodukten, sondern nur zu seinem Nachweis, der selbst im Urin,[1] wo doch eine ganze Anzahl Nebensubstanzen die Reaktion erschweren, am besten mit ihrer Hilfe geführt wird, indem das infolge der Oxydation sich aus dem Kupferoxyd bildende Kupferoxydulhydrat sich unlöslich abscheidet, und so seine Gegenwart anzeigt. Die zahlreichen Oxydationsprodukte, die sich hierbei aus dem Traubenzucker bilden, sind bis heute nicht entwirrt.

Habermann und König[2] haben Kupferoxydhydrat in alkalischer (und neutraler) Lösung oft unter mehrstündigem Kochen als Oxydationsmittel für die verschiedenen Zuckerarten verwendet. Galaktose lieferte z. B. dabei: Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Milchsäure, sowie nicht fest bestimmte andere Säuren.

Meist wird die Lösung des Kupferhydroxyds in der Natronlauge durch Zugabe von Weinsäure erreicht. Dieses von Fehling angegebene Verfahren hat den Nachteil, dafs die Flüssigkeit allmählich verdirbt, indem selbst in der Kälte bei langem Stehen das gelöste Kupferoxyd die Weinsäure unter Abscheidung von Oxydul angreift, sie also oxydiert. Nimmt man aber nach Schmiedebergs[3] Vorschlag an Stelle von Weinsäure Mannit, so bekommt man eine sich nicht ändernde, und selbst für quantitative Zuckerbestimmungen jahrelang brauchbar bleibende Lösung. Während die Fehlingsche Lösung schön blau ist, hat diese eine unschön grüne Farbe.

Man kann für Oxydationszwecke aber auch ganz einfach eine mit viel Ammoniak versetzte Kupferlösung verwenden.

Stellt man sich jedoch, von sonstigen Salzen freie, Kupferoxydammoniaklösungen in der üblichen Weise auf dem Wege dar, dafs man Kupferspäne mit Ammoniak übergiefst, und stündlich etwa das vierzigfache Volumen der Flüssigkeit an Luft durchsaugt, so sind nach etwa 6 Stunden 2—2,5 % Kupfer als Oxyd in Lösung. Wendet man aber kalte Luft an, und kühlt auch die Flüssigkeit andauernd auf 0—5° ab, so steigt die Menge des gelösten Kupfers,[4] wie im Jahre 1900 gefunden wurde, auf das Doppelte. Die so erhaltenen Lösungen sind jedoch nur in der Kälte haltbar, oberhalb + 5° scheiden sie so viel Kupferhydroxyd aus, dafs der Gehalt wieder auf $2^1/_2$ % herabsinkt.

Dafs alkalische Kupferlösungen auch, abgesehen von Zuckerarten, zu Oxydationen brauchbar sind, ersehen wir aus folgenden Mitteilungen, denen zufolge man mit ihnen selbst quantitative Ausbeuten erzielen kann.

---

[1] Siehe die Art, in der sie für Urinuntersuchungen zu verwenden ist, in meiner „Praxis der Harnanalyse“ Seite 10.

[2] *M. Ch.* 5. 208. — [3] *A. Pth.* 28. 363. — [4] *D. R.-P.* 115989.

So erhält man nach Bösler[1] das Anisil am besten durch Oxydation des Anisoins auf diese Art. 1 Teil Anisoin wird in 5 Teilen 70 prozentigen Alkohols heifs gelöst und so lange mit einer alkalischen, möglichst konzentrierten Kupferlösung versetzt, bis die Flüssigkeit blau gefärbt ist. Man filtriert die Flüssigkeit heifs vom Kupferoxydul ab und fällt das Anisil mit Wasser aus. Die Ausbeute ist quantitativ.

E. Fischer[2] fand, nachdem andere Mittel nicht zum Ziele geführt hatten, in der alkalischen Kupferlösung ein brauchbares Agens, um das Benzfuroin in Benzfuril überzuführen. Er löste 2 Teile Benzfuroin heifs in 35 Teilen Alkohol, versetzte die Flüssigkeit mit 70 Teilen einer schwach alkalischen Kupferlösung (enthaltend 6 Teile krystallisiertes Kupfervitriol und die nötige Menge Weinsäure und Natron) und fügte so viel Wasser zu, dafs beide Flüssigkeiten sich mischten. Hält man die Temperatur auf 50°, so ist die Oxydation rasch beendet. Sobald eine filtrierte Probe Fehlingsche Lösung in gelinder Wärme nicht mehr reduziert, wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt.

Nach Green[3] erhält man durch Oxydation des Di-p-tolyltolylendiamins

$$C_6H_2(CH_3)(NH.C_7H_7)(NH.C_7H_7) + O = C_6H_2(CH_3)(N.C_7H_7)(N.C_7H_7) + H_2O$$

das Toluchinon-di-p-tolylimid. Die Verbindung bildet sich leicht, aber wegen ihrer grofsen Unbeständigkeit bei Gegenwart von Säuren führt man die Oxydation am besten in alkalischer Lösung aus. Eine Lösung von 5 g des Diamins in heifsem Alkohol wurde langsam mit einer starken wässerigen Lösung von ammoniakalischem Kupfernitrat vermischt. Der rote krystallinische Niederschlag wurde abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak und darauf mit wenig Alkohol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das Verhalten alkalischer Kupferlösungen gegen Alkohole läfst sie für deren Oxydation als unbrauchbar erscheinen. Von Gaud[4] sind Untersuchungen in Bezug auf die Fehlingsche Lösung angestellt worden. Wurde ein Überschufs des Alkohols angewandt, so erhitzte er im Einschlufsrohr auf 120°, bei Überschufs der alkalischen Kupferlösung auf 240°. Bei ersterer Versuchsanordnung liefert Methylalkohol Formaldehyd und ameisensaures Kalium, Äthylalkohol, Aldehyd und essigsaures Kalium, Propylalkohol Propionaldehyd und propionsaures Kalium. Letztere Versuchsanordnung ergab aus den 3 Alkoholen a) Kohlensäure und Ameisensäure, b) Essigsäure teils als Kalium-, teils als Kupfersalz, und als c) das Gemisch mit Propylalkohol 200 Stunden so erhitzt war, war ziemlich reichlich ein Gemisch von Äthylen- und Äthylidenmilchsäure entstanden.

Breuer und Zincke[5] lösten Acetylkarbinol in 20 Teilen Wasser und setzten auf 1 Mol. 6 Mol. in Wasser gelöstes Ätznatron zu. Nach Zugabe einer Lösung von 2 Mol. Kupfersulfat wurde dann einige Zeit auf dem

---

[1] *B.* 13. 639. — [2] *Ann.* 211. 229. — [3] *B.* 26. 2781.
[4] *Cr.* 119. 862 u. 905. — [5] *B.* 13. 639.

Wasserbade erwärmt. Die Oxydation war im Sinne folgender Gleichungen verlaufen:

$$\underset{\text{Acetylkarbinol}}{CH_3-CO-CH_2.OH} = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3-COH} + \underset{\text{Formaldehyd}}{H.COH}$$

$$CH_3-COH + H.COH + O = \underset{\text{Milchsäure}}{CH_3-CH.OH-COOH.}$$

Kupferchlorid.

Bei der Chromsäure hörten wir von der Darstellung der Aldehyde aus aromatischen Alkoholen in Form ihrer Benzylidenverbindungen. Dabei kann auch Kupferchlorid als Oxydationsmittel des im Reaktionsgemisch selbst erst aus einem Phenol und Formaldehyd gebildeten Alkohols (siehe Seite 652) dienen. So stellt WALTER[1] den p-Oxybenzaldehyd folgender Art dar: Er löst 9,5 kg Phenol und 25 kg paratoluidinsulfosaures Natrium in 500 Liter Wasser, fügt 10 Liter 33prozentigen Formaldehyd und 35 kg Kupferchlorid, welche in 200 Litern Wasser gelöst sind, hinzu. Bald entsteht eine helle Fällung, die sich ebenso wie die Lösung nur bei langem Stehen gelb färbt. Da hier weder freie Säure noch freies Alkali vorhanden ist, welche die Verbindung zwischen der p-Toluidinsulfosäure und dem Alkohol zerstören könnten, so läſst sich die Reaktion nach Anbringung eines Rückfluſskühlers oder in einem Autoklav durch Erwärmen auf 80—100° unter stetem Rühren so beschleunigen, daſs nach 14 Stunden bereits der Formaldehyd verschwunden ist. Hierauf fällt man durch Soda das Kupfer als Karbonat und filtriert. Nach starkem Ansäuern läſst sich dann der entstandene Orthooxybenzaldehyd aus dem Filtrat mit Wasserdampf übertreiben, während der Paraoxybenzaldehyd zurückbleibt. Will man die Verbindung zwischen den Oxyaldehyden und der p-Toluidinsulfosäure als solche abscheiden

$$C_6H_5.OH + H.CHO = C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.OH\end{cases}$$

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\SO_3H\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.OH\end{cases} + O = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\N=CH.C_6H_4.OH\\SO_3H\end{cases} + 2H_2O,$$

so setzt man dem Filtrate vom Kupferkarbonatniederschlag etwas Natronlauge zu, dampft ein, versetzt mit etwas Essigsäure und salzt aus.

Kupferoxyd.

Kupferoxyd führt salzsaures Leukanilin, wenn es damit gemischt und auf 120—160° erhitzt wird, in Fuchsin über.[2]

Dieses Verfahren hat wohl niemals praktische Bedeutung erlangt, und wie es mit seiner jüngst empfohlenen[3] Anwendung in Gegenwart von Alkali für die Gewinnung von Phalsäure und Benzoesäure steht, bleibt wohl abzuwarten. Wenn man nämlich Naphtole mit Alkalien und Oxyden wie

[1] *D. R.-P.* 118567. — [2] *D. R.-P.* 19484.
[3] *Franz. Brev.* 313187 (1901).

Kupferoxyd (auch Eisenoxyd, Bleioxyd, Mangansuperoxyd) auf über 200° erhitzt, so soll man Phtalsäure und Benzoesäure nebst geringen Mengen Nebenprodukten erhalten. In derselben Weise sollen sich nitrierte und sulfierte Naphtole sowie auch sonstige substituierte Derivate des Naphtalins selbst, wie Nitronaphtalin, Naphtalinsulfosäuren, Naphtylamin oxydieren lassen.

Kupfersulfat.

Durch trockene Oxydation mit wasserfreiem Kupfervitriol führte Brühl[1] Menthol in Cymol über. Eine Überführung des Menthols in Cymol war bereits von Beckett und Wright bewerkstelligt worden, indem sie Menthol in Menthen $C_{10}H_{18}$ verwandelten, dieses in ein Bromid $C_{10}H_{18}Br_4$, und daraus durch Destillation für sich und mit Natrium Cymol erhielten. Man konnte aber diesen Übergang nicht als einfach und entscheidend für die Frage, ob das Menthol selbst ein Hexahydrocymolabkömmling ist, bezeichnen, indem das Zwischenprodukt, $C_{10}H_{18}Br_4$, insofern nicht etwa eine Molekularverbindung, $C_{10}H_{18}Br_2 + Br_2$, vorliegen sollte, ein paraffinischer Körper, Derivat von C_nH_{2n+2}, und kein Hexamethylenabkömmling wäre. Brühl hat dann gezeigt, dafs man das Menthol durch trockene Oxydation in der That glatt in Cymol umwandeln kann, während durch Chromsäuremischung Menthon, durch Permanganatlösung eine Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$, neben einer Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ (Isopropylbernsteinsäure?), und Fettsäuren entstehen.

Als geeignetes Oxydationsmittel erwies sich ihm wasserfreies Kupfersulfat. Erhitzt man dasselbe mit Menthol während einiger Stunden im Einschlufsrohr auf 250—280°, so entweicht beim Öffnen des Rohrs Schwefeldioxyd in Strömen, und Kupferoxyd mit einem Öle durchtränkt bleibt zurück. Ist die Menge des angewandten Sulfats gering, so wird sogar die entstehende schweflige Säure noch weiter reduziert, so dafs Schwefelwasserstoff und Schwefelkupfer gebildet werden. Wegen des bei diesen Oxydationen auftretenden starken Druckes ist es ratsam, die Beschickungen der Röhren nicht zu grofs zu nehmen. Bei Anwendung von mehr als 5 g Menthol treten gewöhnlich Explosionen ein. Das Öl erwies sich alsdann als Cymol.

Ebenso erhielt er es,[2] als er Menthen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 250° erhitzte, ziemlich glatt aus diesem.

$$C_{10}H_{18} + O_2 = C_{10}H_{14} + 2H_2O.$$

Markownikoff[3] wählte diese Methode, um die Heptanaphtensäure $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH<^{CH_2}_{COOH}$, die dem kaukasischen Petroleum entstammte, als in die Benzolreihe gehörig zu erweisen. Er erhitzte dazu 1 g der Heptanaphtensäure mit einem Überschufs von entwässertem Kupfervitriol im zugeschmolzenen Rohre auf 290°. Die Oxydation geht langsam vor sich und das Erhitzen mufs 40 Stunden lang dauern. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser und etwas Schwefelsäure destilliert, das Übergegangene mit Soda neutralisiert und abgedampft. Nach dem Ansäuern zieht daraus Petroläther die Benzoesäure aus. Sie wurde nach der Sublimation in charakteristischen

---

[1] *B.* 24. 3374. — [2] *B.* 25. 143. — [3] *B.* 25. 3359.

Krystallen erhalten. Die Quantität war aber sehr gering und nur für diese Bestimmung genügend. Unter vier Versuchen gelang nur einer. Hiernach ist diese Oxydation für Konstitutionsbestimmungen sehr gut verwendbar, kommt aber als Darstellungsmethode für Oxydationsprodukte wohl nicht in Betracht.

Erlenmeyer[1] dient das Kupfervitriol als Oxydationsmittel für Farbstoffschmelzen, wobei er es durch Zugabe von viel Kochsalz mehr in Gestalt von Kupferchlorid zur Wirkung zu bringen sucht. Dazu werden 80 Teile Dimethylanilin, 170 Teile Diphenylamin, 50 Teile Essigsäure (50 prozentig), 100 Teile Kupfervitriol und 2500 Teile Kochsalz gut gemischt. Die Mischung wird sodann auf Blechen ausgebreitet oder in einem geeigneten Mischapparat, welcher der Luft Zutritt gestattet, 24 Stunden bei 60—80° erhitzt. Aus der Farbstoffmasse werden dann zuerst die Natriumsalze mit Wasser ausgelaugt. Hierauf wird sie mit Salzsäure ausgezogen, und der nunmehrige Farbstoff durch Umlösen aus Alkohol gereinigt.

In ähnlicher Weise wird Methylviolett, welches der Hauptsache nach das Chlorhydrat der Leukobase des Pentamethylpararosanilins ist,

dargestellt. Dazu wird möglichst reines Dimethylanilin behufs feinerer Verteilung mit viel trockenem Kochsalz oder Kreide,[2] ca. 50% gepulvertem Kupfervitriol und ca. 20% flüssigem (kresolhaltigem) Phenol 8—10 Stunden auf 50—60° erhitzt. Das Phenol wirkt vermutlich durch Übergang in Chinonderivate (Chloranil) sauerstoffübertragend.

Kupfersuperoxyd.

Vielleicht ist für Oxydationen bei niedriger und höherer Temperatur das Kupfersuperoxyd CuO_2 durch direktes Zumischen verwendbar. Schon von Thénard dargestellt, hat es Krüss[3] genauer untersucht. Es zersetzt sich in feuchtem Zustande bei einer Temperatur von über + 6° leicht, giebt also schon bei sehr niedriger Temperatur Sauerstoff ab. Aber im trockenen Zustande ist es sehr beständig, verändert, 10 Stunden auf 170° erhitzt, seine Farbe nicht und zerfällt erst bei 180° in Kupferoxyd und Sauerstoff. Wahr-

[1] *D. R.-P.* 30357. — [2] *D. R-P.* 32829. — [3] *B.* 17. 2595.

scheinlich wird es also Oxydationen leichter als zugemischtes Bleioxyd oder Mangansuperoxyd bewirken, und mag in manchen Fällen diesen vorzuziehen sein.

Luft und Sauerstoff.

Dafs leicht oxydierbare Substanzen durch den Sauerstoffgehalt der Luft oder durch Sauerstoff[1] selbst oxydiert werden, kann nicht wundernehmen. Wissen wir doch von der Gasanalyse her, dafs Pyrogallol so leicht von ihm oxydiert wird, dafs man ihn mit dessen Hilfe quantitativ aus Gasgemischen entfernen kann.

Die Wirksamkeit von Luft und Sauerstoff kann durch Überträger sehr erhöht werden. Dieses tritt z. B. ein, wenn man der zu oxydierenden Flüssigkeit Platinschwarz zusetzt, was Davy 1820 zuerst konstatierte. Platinschwarz von grofser katalytischer Kraft stellt man nach Loew[2] in folgender Art dar: 50 g Platinchlorid werden mit Wasser zu 50—60 ccm Flüssigkeit gelöst, dann mit 70 ccm eines 40—45prozentigen Formaldehyds gemischt, und dieser Mischung werden allmählich und unter guter Kühlung 50 g Ätznatron, gelöst im gleichen Gewicht Wasser, zugefügt. Der gröfste Teil des Metalls wird sofort abgeschieden. Filtriert man nach 12 Stunden an der Saugpumpe ab, so geht eine gelbliche Lösung durchs Filter, die beim Kochen noch etwas Metall abscheidet. Wenn aber der gröfste Teil der Salze (Natriumchlorid und Natriumformiat) ausgewaschen ist, so läuft eine tiefschwarze Flüssigkeit ab, indem von dem äufserst fein verteilten Schlamm sich etwas zu lösen beginnt. Man unterbricht deshalb das Auswaschen, bis ein sich in dem Schlamm einstellender Oxydationsprozefs beendet ist, worauf das Filtrat farblos abläuft. Der abgesaugte schwarze Schlamm beginnt nämlich, noch feucht auf dem Filter, bald lebhaft Sauerstoff zu absorbieren, und unter mehrere Stunden andauerndem Geräusch brechen an vielen Stellen kleine Gasblasen hervor. Aus dem feinen Schlamm wird während dieser Zeit eine lockere poröse Masse, welche bis zur Entfernung jeder Spur Natriumchlorid — auf dessen Schädlichkeit schon Döbereiner speziell hingewiesen hat — gewaschen, dann abgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet.

Billiger als reines fein verteiltes Platin stellt sich platinierter Asbest. Für Oxydationszwecke stellt man ihn nach Weidel[3] durch inniges Vermischen von 100 g Asbest mit 80 g Platinschwarz dar. Nach Tischtschenko[4] soll er aber nicht zu viel Platin enthalten und von grauer, nicht schwarzer Farbe sein, und Lunge[5] giebt schon an, dafs das für die Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid SO_3 aus schwefliger Säure und Sauerstoff $SO_2 + O$ in der

---

[1] Nach Baumann (*Zeitschr. angew. Chem.* 1890. 79) entwickelt man Sauerstoff in folgender Art aus dem Kippschen Apparat: Die mittlere Kugel füllt man fast ganz mit erbsengrofsen Stücken möglichst hochprozentigen Braunsteins. Um sein Hinunterfallen zu verhindern, bringt man vor dem Einfüllen in die Kugel einen Kautschukring, der mit langfaserigem Asbest bedeckt wird. Die zur Entwickelung dienende Flüssigkeit erhält man, indem man in 1 Liter des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds unter Abkühlen allmählich 150 ccm Schwefelsäure einträgt. Nach Blau (*M. Ch.* 13. 280) entwickelt man völlig stickstofffreien Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpyrochromat.

[2] *B.* 23. 289. — [3] *M. Ch.* 8. 121. — [4] *B.* 20. R. 704.

[5] *Sodaindustrie*, Braunschweig 1879 1. 601.

Technik verwendete Material nur 8% Platin enthält. Vielleicht ist der von ZULKOWSKI und LEPEZ[1] empfohlene platinierte Quarz noch besser verwendbar.

STRECKER[2] oxydierte den Zimtalkohol zum Zimtaldehyd

$$C_6H_5—CH{=}CH—CH_2.OH + O = C_6H_5—CH{=}CH—CHO + H_2O,$$

indem er Platinschwarz, welches auf einem flachen Glase ausgebreitet war, mit in der Wärme der Hand geschmolzenem Zimtalkohol übergofs und das Gemenge dem Zutritt der Luft aussetzte. Sehr bald verdrängt der Geruch des Aldehyds den des Alkohols, und nach einigen Tagen ist die Umwandlung in der Hauptsache vollzogen. Den Aldehyd isolierte er dann in der Form seiner Bisulfitverbindung.

GRIMAUX[3] oxydierte auf diese Art Glycerin und kam zu einer Kupferlösung reduzierenden Flüssigkeit, hatte also, wie die späteren grofsen Arbeiten von FISCHER und TAFEL zeigen, auf diese Art das Glycerin zum Glycerinaldehyd oxydiert. Auch DEMOLE und DÜRR haben nach dieser Methode Oxydationsversuche gemacht.[4]

(Gestattet sei hier anzufügen, dafs auch andere gasförmige Elemente in Gegenwart von Platinschwarz erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigen. So teilt schon DEBUS[5] mit, dafs Blausäure und Wasserstoff

$$HCN + H_4 = CH_3—NH_2$$

über Platinschwarz geleitet, Methylamin liefern.)

Von weiteren indifferenten Stoffen wird das Zinnoxyd[6] empfohlen. In seiner Gegenwart soll die oxydierende Einwirkung von im Wasser gelöster Luft eine ganz besonders grofse sein.

Auch gelöste Salze wirken bei dieser Art der Oxydation beschleunigend auf die Reaktion. L. MEYER[7] studierte diese an der Geschwindigkeit, mit welcher durch die im siedenden Wasserbade stehenden Lösungen solcher Salze geleitetes Sauerstoffgas die Überführung von schwefligsaurem Gas, das gleichzeitig durch die Lösung geleitet wurde, in Schwefelsäure veranlafste. Weitaus am wirksamsten von allen untersuchten Salzen erwies sich ihm Manganoxydulsulfat. 2,404 g $MnSO_4 + 5H_2O$ in 200 ccm Wasser gelöst, d. i. ein Molekulargewicht in 20 Litern, lieferten in 4 Stunden sechsmal so viel an neugebildeter Schwefelsäure als das Salz enthielt, also $5H_2SO_4$ auf $1MnSO_4$. Ähnlich kräftig wirkte Manganchlorür, das unter entsprechenden Bedingungen ($MnCl_2 + 4H_2O$ = 197,4 in 20 Litern) in gleicher Zeit $4,3H_2SO_4$ gab. Doch wird für organische Substanzen die Oxydation in Gegenwart alkalischer Überträger weit mehr angewendet.

Am wirksamsten scheint sich wiederum nach LOEWS[8] Versuchen eine Lösung von Kupferoxydammoniak zu erweisen. Namentlich stickstoffhaltige Körper, welche diesem Reagens zugesetzt werden, erleiden beim darauffolgenden Schütteln mit Luft weitgehende Veränderungen. So wurde 1 g Harnsäure mit der zur Bildung der neutralen Salze nötigen Menge Kalilauge versetzt und mit 100 ccm Kupferoxydammoniak mehrere Tage unter gelindem Er-

---

[1] *M. Ch.* 5. 538. — [2] *Ann.* 93. 370. — [3] *B. Par.* 45. 481.
[4] *B.* 11. 1302. — [5] *Ann.* 128. 200. — [6] *D. R.-P.* 73078. — [7] *B.* 20. 3059.
[8] *J. pr. Ch.* 2. 18. 300.

wärmen mit öfters erneuter Luft geschüttelt, die eingeengte Flüssigkeit mit Schwefelsäure nahezu neutralisiert (eine saure Reaktion muſs wegen sich bildenden Nitrits auf das sorgfältigste vermieden werden) und nach dem Verdunsten zur Trockne mit Alkohol ausgezogen. Dieser nahm Harnstoff und eine erhebliche Menge Oxalsäure auf. Amidoessigsäure und Amidobernsteinsäure werden vom Reagens unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure angegeriffen.

Nietzki[1] empfiehlt ebenfalls bei der Gewinnung eines Thioninfarbstoffs, der sich bei der Oxydation mit Luft in einer alkalischen Lösung bildet, dieser Lösung in überschüssigem Ammoniak gelöstes Kupfersulfat zuzusetzen, was die Luftoxydation wesentlich beschleunigt.

Die wichtigste Luftoxydation ist aber ohne Zweifel die des Methylalkohols zu Formaldehyd, dessen Gewinnung nur auf diesem Wege möglich ist. Seitdem sich die Groſsindustrie ihm zugewandt, und er leicht zugänglich geworden ist, hat er ja für theoretische und praktische Zwecke eine ungeahnte Wichtigkeit erlangt. Er ist nur in Lösungen von etwa 40 % zu haben, weil Lösungen, welche 45 % von ihm enthalten, bereits Paraformaldehyd[2] abscheiden.

Aufgefunden ist diese Oxydation von Hofmann.[3] Er leitete Methylalkoholdämpfe mit Luft gemischt über eine glühende Platinspirale. Hierbei findet die flammenlose Verbrennung desselben zu Formaldehyd statt, der in einem Kühler kondensiert wird. Tollens[4] hat zuerst die Apparate für den Zweck verbessert. Von Loew[5] rührte dann die Angabe her, daſs weit besser als Platin oberflächlich oxydierter Kupferdraht wirken sollte. Statt der früher gewinnbaren, höchstens 3½ % haltenden Destillate brachte er es zu solchen von 15—20prozentigem Aldehydgehalt. Auf diese Art können übrigens nach Loew nicht nur Alkohole, sondern auch Äther, Ester und Kohlenwasserstoffe, ja sogar Basen in Aldehyde übergeführt werden. So liefern Äthyläther und Essigester Acetaldehyd, Toluol Benzaldehyd; Äthylamin giebt Acetaldehyd und Stickoxyd. Nach Walters[6] Versuchen sollten sich auſser beim Methylalkohol auf diesem Wege der partiellen Verbrennung bei keinem sonstigen organischen Körper brauchbare Oxydationsprodukte in irgendwie erwähnenswerter Menge erhalten lassen. So sind auch bei der Oxydation des Methans bis zum Jahre 1900 eigentlich nur Kohlensäure und Wasser erhalten worden, abgesehen davon, daſs Otto, der Methan mit Luft durch einen Ozonisator leitete, Formaldehyddämpfe bekam, und Coquillon beim Verbrennen mit einer ungenügenden Menge Luft in Gegenwart von Platin Ameisensäure erhielt, ohne Methylalkohol oder Formaldehyd nachweisen zu können. Glock[7] hat dann gezeigt, daſs letzteres aber nur an der gewählten Kontaktsubstanz liegt. Leitet man nämlich durch eine auf dunkle Rotglut (ca. 600°) erhitzte Röhre, in der sich körniges, durch Reduktion von Kupferoxyd erhaltenes Kupfer befindet, eine Mischung gleicher Raumteile von Methan und Luft, kühlt das Reaktionsprodukt, leitet es durch Wasser, und wiederholt den Prozeſs unter erneutem Luftzusatz so oft, bis alles Methan aus der Mischung

---

[1] *D. R.-P.* 7556. — [2] *Ch. Z.* 1889. 1089. — [3] *Ann.* 145. 358.
[4] *B.* 16. 917. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 33. 323. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 51. 107.
[7] *D. R.-P.* 109014.

verschwunden ist, so können aus dem Waschwasser Methylalkohol und Formaldehyd gewonnen werden. In ähnlicher Weise reagiert bei gleicher Behandlung Äthan[1] und liefert Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure.

Tollens[2] hat einige Monate nach Löws Mitteilungen gezeigt, dafs man bei Beibehaltung des Platins mit Hilfe von angewärmtem Methylalkohol, durch den man die Luft leitet, in seinem neuen Apparate[3] 30—40 prozentige Formaldehydlösungen literweise in kurzer Zeit darstellen kann, womit der Aldehyd dann leicht zugänglich wurde.

Glaser[4] hat das Diphenyldiacetylen, jene so merkwürdige Verbindung, die jetzt aus dem Phenylacetylenkupfer durch Kaliumferricyanid (siehe dort) erhalten wird, zuerst so dargestellt, dafs er diese Kupferverbindung mit alkoholischem Ammoniak bei Zutritt von Luft stark schüttelte, wobei sie zu Kupferoxyd und Diphenyldiacetylen oxydiert wurde.

Michaelis und Lampe[5] teilen mit, dafs, wenn man etwas Phenylpyrazolidin auf ein Uhrglas bringt, es nach einigen Stunden in das um 2 Wasserstoffatome ärmere Phenylpyrazolin übergegangen ist.

Amidoverbindungen verschiedenster Art lassen sich durch den Luftsauerstoff in der Kälte oxydieren. So sollen diejenigen Amidonaphtolsäuren, die die Hydroxyl- und Amidogruppe in der Ortho- oder Parastellung haben, in alkalischer Lösung leicht durch den Sauerstoff der Luft zu Farbstoffen[6] oxydiert werden.

Müller löste 10 g salzsaures Triamidobenzol mit ca. 18 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser, erwärmte die Lösung schwach und leitete 2 bis 3 Stunden Sauerstoffgas hindurch. Nach der Gleichung

$$(C_6H_9N_3)_2 + O_2 = C_{12}H_{11}N_5 + NH_3 + 2H_2O$$

hatte sich wahrscheinlich Triamidophenazin gebildet.

Typke[7] erhielt beim Einleiten von Luft in eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von salzsaurem Diaminoresorcin Diiminoresorcin

$$C_6H_2{<}^{(OH)_2}_{(NH_2)_2} + O = C_6H_2{<}^{(OH)_2}_{(NH)_2} + H_2O.\ (?)$$

Bandrowskys[8] oxydierte so in mäfsig verdünnten Lösungen salzsaures Paraphenylendiamin und Paraamidophenol. Bei ersterem verlief die Reaktion nach der Gleichung

$$C_6H_4(NH_2)_2 + O = H_2O + C_6H_6N_2,$$

und war die Ausbeute fast quantitativ. Viel schneller kam er allerdings zum Ziele, wenn er Sauerstoffgas durch die Lösung leitete, oder bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd.

Eine alkalische Lösung von Methylamidoorcin oxydiert sich nach Heinrich[9] leicht an der Luft (oder mit Wasserstoffsuperoxyd) zu einem roten

---

[1] *D. R.-P.* 109015. — [2] *B.* 19. 2133.
[3] Abgebildet in „*Landwirtschaftliche Versuchsstationen*“ 29. 355.
[4] *Ann.* 154. 150. — [5] *B.* 24. 3739. — [6] *B.* 26. 1279. — [7] *B.* 16. 155.
[8] *M. Ch.* 10. 124. — [9] *B.* 30. 1107.

Körper. 35 g salzsaures Methylamidoorcin wurde in 350 ccm Wasser gelöst, eine Lösung von 30 g Ätzkali in 150 g Wasser zugemischt und so lange bei Zimmertemperatur Luft durch die Flüssigkeit geleitet, bis eine filtrierte Probe sich nicht mehr oxydierte. Nach ein bis zwei Tagen war die Oxydation beendet und die Flüssigkeit von einem roten Niederschlage breiartig erfüllt. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus viel Benzol umkrystallisiert. Aus 35 g trockenem salzsauren Methylamidoorcin waren ca. 20 g des neuen Körpers entstanden. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{15}H_{14}O_3N_2$.

Wenn diese Formel richtig war, so mufsten zwei Moleküle Methylamidoorcin unter Verlust von Kohlenstoff bei der Oxydation zusammengetreten sein. Dafs das Kohlenstoffatom durch das Durchleiten von Luft bei Zimmertemperatur wegoxydiert worden sein sollte, war von vornherein sehr unwahrscheinlich. Konstruiert man sich die verschiedenen Möglichkeiten des Zusammentritts zweier Moleküle Methylamidoorcin durch Oxydation, so hat der folgende Reaktionsverlauf viel Wahrscheinlichkeit, bei dem nicht die Annahme von nach Art der Chinonsauerstoffe gebundenen Imidgruppen, sondern dieser wohl nicht existenzfähige Körper nur als ein Zwischenstadium angesehen wird.

Zuerst oxydiert sich ein Molekül Methylamidoorcin zu dem entsprechenden Chinonimid:

CH_3; H, $\cdot NH_2$; $HO\cdot$, $\cdot OCH_3$; H $+ O =$ CH_3; H, $: NH$; $O :$, $\cdot OCH_3$; H $+ H_2O$.

Letzteres reagiert nun mit einem Molekül unveränderten Methylamidoorcins unter Mitwirkung von Sauerstoff derart, dafs das Imidwasserstoffatom mit einem Kernwasserstoffatom des intakten Moleküls aboxydiert wird. Gleichzeitig spaltet sich unter Orthokondensation Methylalkohol ab:

CH_3; H, N H; O, H, O CH_3 $+ O$ $+$ OCH_3; H, NH_2; HO, H, CH_3 $= H_2O + CH_3.OH$

$+$ CH_3; H, N; O, H, O; OCH_3; NH_2; H, CH_3 oder CH_3; H, N; O, H, O; CH_3; NH_2; H, OCH_3.

Es sollte auf diese Weise ein Phenoxazinderivat entstehen, dessen Nachweis dann auch geführt worden ist.

Hexaoxyanthrachinon, das durch Oxydation aus Anthrachinon mit Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bei hoher Temperatur entsteht,

kann merkwürdigerweise in Gegenwart von Alkali in der Kälte durch Luft weiteroxydiert werden.

100 kg einer 10prozentigen Paste von Hexaoxyanthrachinon[1] werden dazu in 100 Litern Wasser und 12,5 kg Natronlauge von 34° B. gelöst. Leitet man sodann durch die Lösung einen kräftigen Luftstrom, so fällt das Natriumsalz des Oxydichinons in Form von blauen Flocken fast quantitativ aus.

$$C_{14}H_2O_2(OH)_6 + O = C_{14}H_2O_4(OH)_4 + H_2O.$$

Durch Abfiltrieren dieses Natriumsalzes, Aufschlämmen mit Wasser und Ansäuern in der Kälte erhält man das freie Dichinon in Gestalt eines violetten Niederschlages, der wiederum abfiltriert und kalt ausgewaschen wird.

Nach Mongolfier[2] erhält man die Camphinsäure so, dafs man durch eine siedende Lösung von Camphernatrium (100 g Campher, 12 g Natrium) in 300 g Xylol etwa 25 Liter Luft leitet. Nebenbei bildet sich etwas Camphersäure.

Dafs die Oxydationswirkung nicht immer von der angewandten Alkalimenge unabhängig ist, ersehen wir aus folgendem. Sättigt man in der Gallussäure[3] alle Hydroxyle durch Natronlauge oder wendet einen Überschufs dieser an, so färbt sich die Lösung bekanntlich sofort braungelb. Ist dagegen die Menge des Alkalis eine geringere oder wendet man Alkalikarbonate an, so tritt eine olivengrüne Färbung ein, und bei passender Leitung der Oxydation gelangt man zum Galloflavin, einem wertvollen gelben Farbstoff. Dazu löst man 5 Teile Gallussäure in 80 Teilen Alkohol von 94 %, und 100 Teilen Wasser. Die auf 5—10° abgekühlte Lösung wird dann mit 17 Teilen Kalilauge von 30° B. langsam und unter gutem Umrühren vermischt, und bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt, wobei sich das Kaliumsalz der neuen Farbstoffsäure allmählich abscheidet.

Natriumhypobromit.

Glaser[4] hat angegeben, dafs bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf Zimtsäure neben viel Harz und Bromstyrol ein krystallisierter bromhaltiger Körper in Spuren entsteht. Die Reaktion verläuft indessen wesentlich anders bei successiver Einwirkung von unterbromiger Säure (wie sie aus Bromlauge mit einer schwachen Säure, z. B. Borsäure, erhalten wird) und Alkali auf Zimtsäure. Die Säure geht hierbei nach der Gleichung

$$C_9H_8O_2 + O = C_9H_8O_3$$

in einen Körper über, den Erdmann[5] als α-Oxyphenylpropionsäure-β-lakton bezeichnet

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-OH \\ \qquad\quad\ \ | \qquad\ \ | \\ \qquad\quad\ O\text{——}CO \end{array}.$$

Zu seiner Darstellung werden 150 Teile Zimtsäure mit 1500 Teilen Wasser unter Zugabe von 70 Raumteilen 50prozentiger Kalilauge bis auf

[1] *D. R.-P.* 68113. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 5. 14. 70. — [3] *D. R.-P.* 37934.
[4] *Ann.* 147. 83 (1868). — [5] *D. R.-P.* 107228.

500 Raumteile eingedampft und bis zum Erkalten gerührt. Dann bereitet man eine konzentrierte Bromlauge, indem man 200 Raumteile kohlensäurefreie 50prozentige Kalilauge mit 200 Teilen gestoſsenem Eis versetzt und unter Umschütteln und guter äuſserer Kühlung 70 Raumteile Brom in dünnem Strahl einlaufen läſst. Zum Schluſs giebt man der fast farb- und geruchlosen Bromlauge, aus der sich viel Bromsalz abgeschieden hat, noch 20 Raumteile Kalilauge zu, damit sie sicher kein freies Brom mehr enthält. Nun wird der mittlerweile erkaltete Brei von zimtsaurem Kalium mit 1500 Teilen gestoſsenem Eis verrührt und 200 Teile krystallisierte Borsäure zugesetzt, worauf man ohne Verzug die Bromlauge samt dem ausgeschiedenen Bromsalz unter Umrühren einlaufen läſst. Alles geht in Lösung. Die fast klare borsaure Flüssigkeit, in welcher nur noch Eisstücke herumschwimmen, muſs nach kurzem Stehen noch starke Bleichkraft zeigen, wenn man einen Tropfen davon auf Lakmuspapier bringt. Jetzt giebt man portionsweise im Laufe einer Stunde 400 Raumteile 50prozentiger Kalilauge zu, worauf die entstehende Trübung bald als dicker Niederschlag, der aus dem Kaliumsalz

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-OK \\ \qquad\;\; | \qquad\; | \\ \qquad\;\; O-\!\!-CO \end{array} + 3H_2O$$

besteht, ausfällt. Aus ihm scheidet verdünnte Schwefelsäure bei 0^0 das gut krystallisierende Lakton ab.

Destilliert man das Lakton für sich oder mit Wasserdämpfen,[1] so zerfällt es nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-OH \\ \qquad\;\; | \qquad\; | \\ \qquad\;\; O-\!\!-CO \end{array} = C_6H_5-CH_2-CHO + CO_2$$

in Kohlensäure und Phenylacetaldehyd, der in der Parfümerie Verwendung findet. Diesen Aldehyd hatte vorher nur LIPP[2] mit ganz schlechter Ausbeute aus Phenylchlormilchsäure erhalten.

Natriumhypochlorit.

Natriumhypochlorit, dessen Lösung man durch Zugabe einer Natriumkarbonatlösung zu einer gut bereiteten Chlorkalkaufschwemmung und nachherige Filtration (siehe beim Chlorkalk als Chlorierungsmittel) erhält, findet als Oxydationsmittel vielleicht weniger Verwendung, als es verdient. Dazu mag nicht ganz mit Unrecht die Furcht beitragen, daſs die erhaltenen Körper chlorhaltig ausfallen können.

Und doch ist diese Oxydation eine der Grundlagen der Synthese des Indigos, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik ausführt, wie wir von Seite 629 wissen. Die auf Seite 827 wiedergegebenen Untersuchungen HOFMANNS betreffend die Einwirkung von Brom und Alkalien auf Amide ergaben, daſs hierbei die Säureamide unter Austritt von Kohlensäure in Amine übergehen. HOOGEWERFF und VAN DORP[3] fanden später, daſs auch Kaliumhypo-

---

[1] *D. R.-P.* 107229 (1899). — [2] *B.* 16. 1286 (1883).
[3] *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas* 8. 173.

bromit aus diesen Säureamiden Amine bildet, und fanden weiter, dafs auch Säureimide eine ganz ähnliche Umsetzung erleiden. So führten sie Succinimid in β-Amidopropionsäure über. Entsprechend bildet sich nun Anthranilsäure[1] aus Phtalimid, und zwar geschieht dieses, wenn man 1 Mol. Phtalimid bei Gegenwart von fixen Alkalien oder von Erdalkalien, wie KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ und Wasser mit 1 Mol. eines unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzes zusammenbringt und die Mischung erwärmt. Anthranilsäure wird auch gebildet, wenn man in der alkalischen Phtalimidlösung selbst durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom ein Hypochlorit oder Hypobromit sich bilden läfst und dann erwärmt. Man kann auch nach dem ursprünglich von HOFMANN für Amide der Monokarbonsäuren angegebenen Verfahren 1 Mol. Phtalimid mit 1 Mol. Brom übergiefsen und dann überschüssiges Alkali langsam zufügen und schliefslich erwärmen.

Alle diese Reaktionen lassen sich im Grunde genommen auf eine Reaktion zurückführen, welche bei Anwendung von Natronlauge und Natriumhypochlorit durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}NH + 3\,NaOH + NaOCl = C_6H_4{<}{}^{NH_2}_{COONa} + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O.$$

Um gute Ausbeuten zu erzielen, ist stets darauf zu achten, dafs man im Verhältnis zum Phtalimid das unterchlorigsaure Natrium genau nach den durch die Gleichung bedingten Mengenverhältnissen anwendet, und dafs mindestens so viel Alkali genommen wird, als die Gleichung ergiebt.

Gute Ausbeuten werden daher bei Einhaltung folgender Bedingungen erhalten: 1 Teil fein verteiltes Phtalimid wird gleichzeitig mit 2 Teilen festem Ätznatron in 7 Teilen Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann giebt man unter beständigem Rühren 10 Teile einer auf 5,06 % NaOCl-Gehalt eingestellten Natriumhypochloritlösung hinzu und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80°, bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch vollzieht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit neutralisiert man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und giebt einen genügenden Überschufs an Essigsäure hinzu, wodurch sich ein grofser Teil der entstandenen Anthranilsäure krystallinisch abscheidet. Man filtriert und wäscht die Anthranilsäure mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmäfsig mit Kupferacetat, wodurch sich aus denselben schwer lösliches anthranilsaures Kupfer ausscheidet.

In wie merkwürdiger Weise eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium auf kompliziertere Ketone oxydierend, unter Fortnahme eines Kohlenstoffatoms, wirkt, sehen wir aus folgendem.

Erwärmt man z. B. 20 Teile Orthonitrobenzylidenaceton mit 800 Teilen einer 3 prozentigen wässerigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, bis sich in der Flüssigkeit keine unterchlorige Säure mehr nachweisen läfst, so erhält man nach der Gleichung

$$C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{CH=CH-CO-CH_3} + 3\,NaOCl = C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{CH=CH-COONa} + CHCl_3 + 2\,NaOH$$

---

[1] *D. R.-P.* 55988 (1890).

in quantitativer Ausbeute Orthonitrozimtsäure.[1] Sobald sich die durch die Gleichung ausgedrückte Umwandlung in die Nitrozimtsäure vollzogen hat, trennt man das gebildete Chloroform von der Flüssigkeit, versetzt diese mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt die ausgeschiedene Nitrozimtsäure durch Umkrystallisieren.

Einhorn und Gernsheim[2] gaben zu 500 ccm einer auf 70—80° erwärmten Lösung von unterchlorigsaurem Natrium 5 g feingepulvertes Nitrobromphenyl-β-milchsäuremethylketon

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\NO_2\\CH.OH-CH_2-CO-CH_3\end{cases} + 4\,NaOCl$$

$$= C_6H_3\begin{cases}Br\\NO_2\\CH\!\!-\!\!\!-CH-COONa\\ \quad\diagdown\,O\,\diagup\end{cases} + CHCl_3 + 2\,NaOH + H_2O + NaCl$$

und schüttelten stark um. Dabei geht es unter Chloroformentwickelung in Lösung. Nach raschem Abkühlen und Filtrieren fügt man zum goldgelben Filtrat schweflige Säure, worauf sich bald das Oxydationsprodukt, die Nitrobromphenylglycidsäure, in Krystallen abscheidet. Ihren Rest gewinnt man durch Umschütteln mit Äther.

Wir sehen, die Reaktion an sich giebt zur Entstehung von Natronlauge Veranlassung, und so bewährt sich denn hier ein Zusatz derselben von vornherein, schon damit die durch Oxydation entstehende Säure nicht unterchlorige Säure frei macht, welche Nebenwirkungen verursachen würde. Weiter sehen wir aus dem nachfolgenden, daſs man das Oxydationsmittel auch zu heiſsen Flüssigkeiten laufen lassen kann.

Um zur p-Dinitrodibenzyldisulfosäure zu kommen, sollen nämlich zu einer Lösung von 12 kg p-nitrotoluolsulfosaurem Natrium in 50 Liter heiſsem Wasser 100 Liter einer 2% HOCl enthaltenden Natriumhypochloritlösung und 40 kg Natronlauge von 40° B. zugegeben werden, worauf man die Mischung auf 70° erwärmt. Hierbei scheidet sich das Natriumsalz der p-Dinitrodibenzyldisulfosäure[3] aus.

Im deutschen Patent[4] hieſs es aber anfänglich, die Oxydation vollziehe sich am besten bei Verwendung konzentrierter Natriumhypochloritlösung in Gegenwart von geringen Mengen Ätznatron, welche die technisch dargestellte Hypochloritlösung an und für sich zu enthalten pflegen. Bei der groſsen Krystallisationsfähigkeit der Salze der Säure pflegt das dinitrostilbendisulfosaure Natrium direkt aus der Reaktionsflüssigkeit fast chemisch rein auszukrystallisieren. Arbeitet man mit sehr verdünnter Hypochloritlösung oder in Gegenwart von viel Alkali mit einer ungenügenden Menge von ihr, so entstehen andere Abkömmlinge der Nitrotoluolsulfosäure. Später[5] wurde auch hier so zu arbeiten empfohlen, daſs man 200 g paranitrotoluolsulfosaures Natrium in 2 Litern 80° heiſsem Wasser löst, unter Umschütteln 100 ccm Natronlauge von 30% hinzusetzt und dann sofort 234 ccm Natrium-

---

[1] *D. R.-P.* 21162. — [2] *Ann.* 284. 147. — [3] *Franz. Brev.* 269466.
[4] *D. R.-P.* 106961. — [5] *D. R.-P.* 113514.

hypochloritlösung, welche 14 % aktives Chlor enthält, bis zum schwachen Vorwalten des Chlors zufügt. Hierauf wird bis zur schwachen Alkalität mit Salzsäure neutralisiert und das dinitrostilbendisulfosaure Natrium mit Kochsalz abgeschieden.

Hieraus ersehen wir, dafs das Natriumhypochlorit auch zur Verkettung zweier Moleküle zu einem Doppelmolekül dienen kann, und zwar in sehr merkwürdiger Weise, nämlich durch Herausnahme von je einem Wasserstoffatom aus 2 Methylgruppen der Seitenkette. Dieser Vorgang ist hinsichtlich der im Patent genannten Säure besonders genau von Green und Wahl[1] studiert worden. Sie äufsern sich über die hier vorliegenden Verhältnisse folgendermafsen:

Die aufserordentliche Leichtigkeit, mit welcher p-Nitrotoluolsulfosäure

CH_3, SO_3H, NO_2

in p p-Dinitrodibenzyldisulfosäure

CH_2—H_2C, SO_3H SO_3H, NO_2 NO_2

und in p p-Dinitrostilbendisulfosäure

CH=CH, SO_3H SO_3H, NO_2 NO_2

durch intramolekulare Oxydation der Methylgruppe auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe übergeführt wird, liefs es möglich erscheinen, diese Wasserstoffherausnahme durch Anwendung äufserer Oxydationsmittel in alkalischer Lösung (schon durch Kochen mit Alkali allein tritt Kondensation mit ganz schlechter Ausbeute ein, was lange bekannt war) vorzunehmen. Diese Annahme bestätigten die Versuche und zeigten, dafs man je nach dem Grade der Oxydation und den Reaktionsbedingungen entweder Dinitrodibenzyl- oder Dinitrostilbendisulfosäure erhalten kann.

Weiter sei daran erinnert, dafs uns bekannt ist (siehe Seite 859), dafs die Dinitrostilbendisulfosäure durch Kaliumpermanganat zu p-Nitrobenzaldehydsulfosäure oxydiert wird, wobei eine sehr merkwürdige indirekte Ueberführung einer Methyl- in eine Aldehydgruppe vorliegt.

Die besten Bedingungen nun für die Bildung der Dinitrodibenzyldisulfosäure sind eine nicht zu hohe Temperatur und ein grofser Überschufs von Natronlauge, worin die einmal gebildete Dinitrodibenzyldisulfosäure fast unlöslich ist, so dafs sie vor weiterer Oxydation geschützt bleibt. Die besten Bedingungen für die Gewinnung von Dinitrostilbendisulfosäure sind weniger Natronlauge, eine höhere Temperatur und ein Ueberschufs von unterchlorigsaurem Natron über die theoretisch nötige Menge.

Um zur pp-Dinitrodibenzyl-oo-disulfosäure zu kommen, werden 100 g p-nitrotoluolsulfosaures Natrium in einem Liter warmem Wasser gelöst; 500 ccm

[1] *B.* 30. 3097.

Natronlauge (30 % NaOH) zugefügt und während die Temperatur auf 40—50° gehalten und lebhaft gerührt wird, läfst man 220 ccm einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (7 % aktives Chlor enthaltend) langsam zufliefsen, wobei die Bildung einer Färbung durch geeignete Regulierung des Zuflusses absolut zu vermeiden ist.

Nachdem alles unterchlorigsaure Natrium hinzugefügt ist, wird das Rühren fortgesetzt und das Gemisch von Zeit zu Zeit mit Jodstärkepapier geprüft. Wenn nur noch eine ganz schwache Jodreaktion bemerkbar ist, also vor dem vollständigen Verschwinden derselben, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit 2 Litern kaltem Wasser verdünnt, das schwerlösliche Natriumsalz abfiltriert und mit Salzlösung gewaschen.

Durch Auflösen in Wasser und Einfliefsenlassen einer Permanganatlösung in die kalte Lösung, so lange Entfärbung stattfindet, wird es von einer geringen Menge Dinitrostilbendisulfosäure durch Zerstörung derselben befreit. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Braunsteins wird das Filtrat mit Salz versetzt, das ausfallende Natriumsalz abfiltriert, in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit einem Überschufs von Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen krystallisiert die freie Sulfosäure aus.

Um zur pp-Dinitrostilben-oo-disulfosäure zu kommen, werden 100 g p-nitrotoluolsulfosaures Natrium in 2 Litern warmem Wasser gelöst und nur 200 ccm 3prozentige Natronlauge, aber 500 ccm einer Natriumhypochloritlösung mit 7 % aktivem Chlor zugefügt. Darauf wird bis zum fast völligen Verschwinden des Natriumhypochlorits auf 50° erwärmt. Beim Abkühlen krystallisiert dann das Natriumsalz der Dinitrostilbendisolfosäure aus. Sollte ihr noch etwa Dinitrodibenzyldisulfosäure beigemischt sein, so wird sie noch einmal in gleicher Weise weiteroxydiert.

Nach Reychler[1] läfst sich die Oxydation des Cyankaliums KCN zu cyansaurem Kalium KCNO, die man nicht gerade bequem durch Schmelzen mit Bleioxyd ausführen kann, wobei man als Ausgangsmaterial bekanntlich statt des Cyankaliums das Ferrocyankalium zu benutzen pflegt, auf dem bequemeren nassen Wege weit vorteilhafter mit Natriumhypochlorit als mit dem früher verwendeten Permanganat ausführen. Einer wässerigen Lösung von 5 g Cyankalium wird in kleinen Portionen unter Umschütteln eine verdünnte Lösung von Natriumhypochlorit, welche genau 5,72 g NaOCl enthält, zugefügt. Man beobachtet einen stechenden Geruch, vermutlich von einer Chlorverbindung des Cyans herrührend. Will man nicht auf cyansaures Kalium, das man durch Auskochen mit 80prozentigem Alkohol gewinnen kann, sondern gleich auf Harnstoff hinarbeiten, so setzt man, nachdem derselbe verschwunden ist, der Lösung etwa 10 g Ammoniumsulfat zu, erhitzt zum Sieden und dampft zur Trockne ein. Die Masse wird mit 94prozentigem Alkohol ausgezogen und die Lösung wieder eingedampft. Der Rückstand besteht ungefähr zur Hälfte aus Harnstoff, zur anderen Hälfte aus Chloriden. Die Ausbeute beträgt etwa 92 % der theoretischen. — Bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Formamid wurde auch Harnstoff gewonnen, doch nur 37,5 % der berechneten Menge.

Aus den mitgeteilten, grofsenteils neueren Erfahrungen geht die Brauch-

[1] *B.* 26. R. 779.

barkeit des Natriumhypochlorits als Oxydationsmittel für die verschiedenartigsten Zwecke hinreichend hervor.

Natriumpyrochromat.

Das Natriumpyrochromat hat vor dem Kaliumpyrochromat — von dem 1 Teil etwa 10 Teile Wasser von 20° zu seiner Lösung erfordert — den grofsen Vorzug, schon in 2—3 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich zu sein und kann deshalb in Lösung angewandt werden, ohne dafs die zu oxydierenden Flüssigkeiten allzusehr verdünnt werden.

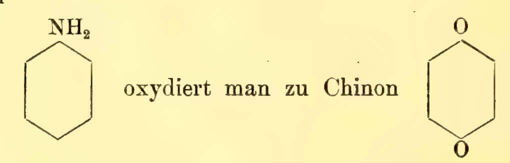
Weiter kommt hinzu, dafs es in Eisessig löslich ist, so dafs man oft an Stelle der weit teureren Chromsäure eine Lösung von Natriumpyrochromat in Eisessig verwenden kann.

Der Wassergehalt des käuflichen Salzes schwankt. Über die verschiedenen Hydrate des Salzes hat Traube[1] ausführliches mitgeteilt. Infolgedessen ist auch der Gehalt des käuflichen Salzes an Chromsäure nicht immer konstant, mufs also, wenn nicht Farbenerscheinungen bei der Oxydation ein Urteil abgeben, ob die zugesetzte Menge genügend ist, analytisch bestimmt werden.

Solche Gehaltsbestimmung führt man nach Kissling[2] durch Titration mit Ferroammonsulfatlösung unter Anwendung des Tüpfelverfahrens mit Ferricyankalium als Indikator aus. Der Gehalt pflegt von 88—92% an $Na_2Cr_2O_7$ zu schwanken, doch kommt auch solches mit nur 84% vor.

Die Konzentration des Oxydationsgemisches wählt man für gewöhnlich der für das Kaliumbichromat angegebenen entsprechend. Man befindet sich oft in der Lage, der zu oxydierenden Mischung die Schwefelsäure nicht in beliebiger Menge zusetzen zu können, weil diese darunter leiden würde. Deshalb giebt man meistens nur die von ihr zum Freimachen der Chromsäure nötige Menge zur Lösung des Natriumbichromats, und benutzt nun dieses Chromsäuregemisch.

Das Anilin



nach Nietzki[3] anstatt mittels des früher von ihm eingeführten Kaliumpyrochromats[4] mittels des Natriumsalzes folgendermafsen:

Zu einem Gemisch von 1 Teil Anilin, 25 Teilen Wasser und 8 Teilen Schwefelsäure wird eine konzentrierte Lösung von Natriumpyrochromat unter guter Kühlung allmählich zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkelgrün, gegen Ende der Operation tief blauschwarz. Nach fernerem Zusatz verschwindet der vorhandene Niederschlag zum gröfsten Teil, und man erhält jetzt eine trübe braune Flüssigkeit, in welcher hauptsächlich Chinon neben

[1] *Zeitschr. f. Krystallographie* 22. 139. — [2] *Ch. Z.* 1891. 374. — [3] *B.* 19. 1468.
[4] *Ann.* 215. 127.

Chinhydron suspendiert ist. Letzteres läfst sich durch weiteren Chromatzusatz zu Chinon oxydieren.

Wenn die Temperatur des Oxydationsgemisches für die Chinondarstellung aus Anilin auf 5—10° gehalten wurde, konnte NIETZKI Ausbeuten bis zu 85% an rohem Hydrochinon erzielen. Später aber hat SCHNITER[1] durch eine kleine Abänderung die Ausbeute noch weiter zu steigern vermocht. Er verwendete das Oxydationsmittel, als welches ihm allerdings Kaliumpyrochromat diente, nämlich in zwei Abschnitten und fügte, nachdem das erste Drittel eingetragen war, die letzten zwei Drittel erst nach 12—24stündigem Stehen zu. Nunmehr erhielt er aus 20 g Anilin 19 g Chinon, also etwa 86% der theoretischen Menge. So ist nunmehr das Chinon, für welches die chemischen Fabriken, bevor es NIETZKI aus Anilin darstellen lehrte, einen Preis verzeichneten, der dem des metallischen Goldes ziemlich nahe kam,[2] mit Leichtigkeit in beliebigen Mengen zugänglich.

Etwa 14 Jahre nach Auffindung dieses Verfahrens hat BAMBERGER[3] seine theoretische Erklärung gegeben. Anilin geht bei der Oxydation im ersten Moment in Phenylhydroxylamin über, welches sich sogleich zu p-Amidophenol umlagert, das dann einerseits unter Abspaltung der Amidogruppe zu Chinon oxydiert wird:

$$C_6H_5-NH_2 \longrightarrow C_6H_5-NH.OH \longrightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{OH} \longrightarrow C_6H_4{\ll}^{O}_{O}.$$

Das Chinon krystallisiert man nach HESSE[4] am besten aus Petroläther um. Nach SARAUW[5] soll man die gesättigte heifse Petrolätherlösung nach dem Filtrieren nicht völlig erkalten lassen, da sonst auch weniger reine Substanz ausfällt, sondern die noch warme Mutterlauge von den schon bei geringer Abkühlung in reichlicher Menge ausgeschiedenen Chinonnadeln abgiefsen. Das direkte Ausschütteln des Chinons aus dem Oxydationsgemisch ist aber, weil sich dabei leicht eine Emulsion bildet, kaum ausführbar. Deshalb reduziert man lieber das Chinon in der Flüssigkeit hernach zu Hydrochinon, das sich aus der filtrierten Flüssigkeit dann leicht mit Äther ausschütteln läfst. Man leitet dazu genügend lange schwefligsaures Gas durch dieselbe, oder setzt zur sauren Flüssigkeit Natriumbisulfitlösung. Das Hydrochinon löst man alsdann in möglichst wenig Wasser, fügt auf 1 Teil des ersteren etwa 2 Teile Schwefelsäure zu und versetzt die Flüssigkeit so lange unter guter Kühlung mit Natriumpyrochromatlösung, bis sich das zu Anfang ausgeschiedene Chinhydron in rein gelbes Chinon verwandelt hat. Man filtriert es direkt ab und schüttelt den Rest mit Äther aus. Ausbeute an Chinon aus Hydrochinon theoretisch.

Wie CLARK[6] später angegeben hat, soll es bequemer sein, 5 Teile Hydrochinon mit 6 Teilen gepulvertem Braunstein, 21 Teilen Wasser und 7 Teilen Schwefelsäure zu versetzen und durch das Gemisch sogleich Wasserdampf zu leiten, welcher das Chinon mit übernimmt.

Beim Kaliumpyrochromat (Seite 874) lernten wir schon eine Methode zur fast quantitativen Gewinnung der Naphtalsäure aus Acenaphten kennen. Auch hier ist trotzdem das Natriumpyrochromat vorzuziehen, weil die Oxydation sich

---

[1] *B.* 20. 2283. — [2] *B.* 10. 1934. — [3] *B.* 31. 1523. — [4] *Ann.* 200. 240.
[5] *Ann.* 209. 99. — [6] *Am. Ch.* 14. 555.

mit ihm viel schneller vollenden läſst und ein reineres Produkt liefert. Die Ausbeuten sind nur wenig geringer: 28—29 g Säureanhydrid aus 25 g Kohlenwasserstoff. Es ist aber nach GRÄBE und GFELLER[1] erforderlich, anfangs sehr vorsichtig zu arbeiten, da sonst die Oxydation zu heftig wird. 25 g Acenaphten werden in 300 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit bis auf 80° fügt man anfangs sehr allmählich unter Rühren oder Schütteln 170—175 g grob gepulvertes Natriumpyrochromat hinzu, und zwar mit der Vorsicht, daſs die Temperatur nur bis 85° steigt. Läſst die Reaktion nach, so giebt man das Pyrochromat schneller zu, erwärmt schlieſslich auf dem Wasserbade, und mit den erwähnten Mengen sind diese Operationen in einer Stunde ungefähr vollendet. Man erhitzt nun noch 2 Stunden im Ölbade am Rückfluſskühler, worauf man den Kolbeninhalt in warmes Wasser gieſst und den körnigen Niederschlag an der Pumpe absaugt. Beim Erwärmen mit 400 ccm Natronlauge von 5 % Gehalt löst er sich in dieser. Ein merklicher Rückstand (unangegriffenes Ausgangsmaterial) wäre in gleicher Weise nochmals zu oxydieren.

Um das Fluoren zu Fluorenon zu oxydieren

$$C_{12}H_8{:}CH_2 + O_2 = C_{12}H_8{:}CO + H_2O,$$

haben GRÄBE und RATEANU[2] zuerst den Kohlenwasserstoff mit Kaliumpyrochromat und verdünnter Schwefelsäure behandelt, doch ist so seine vollständige Umwandlung in Fluorenon schwer durchzuführen. Bei der Darstellung ist es deshalb unbedingt bequemer in Eisessiglösung zu arbeiten und an Stelle von Kaliumpyrochromat Natriumpyrochromat zu verwenden. 100 g Fluoren, 300 g grob zerstoſsenes Natriumpyrochromat und 375 g Eisessig werden in diesem Falle unter Rückfluſs $2^1/_2$—3 Stunden im Sieden erhalten. Beim späteren Eingieſsen in Wasser scheidet sich das Fluorenon ab, das man am besten durch Destillation reinigt. Ausbeute 90 g statt 108 g der Theorie.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten dialkylierter oder dibenzylierter Amidogruppen gegenüber Oxydationsmitteln.[3] Durch dieselben wird der eine Alkyl- oder Benzylrest nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH_2 \\ C_6H_5-CH_2 \end{matrix}\!\!>N-C_6H_5 + O = \begin{matrix} H \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>N-C_6H_5 + C_6H_5-C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}$$

als Aldehyd abgespalten. Man trägt z. B. 27,3 Teile Dibenzylanilin oder die äquivalente Menge von Dibenzyltoluidin oder Dibenzylxylidin in einem mit absteigendem Kühler versehenen Gefäſs in 300 Teile Schwefelsäure von 20 % ein. Hierauf läſst man, während ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet wird, eine Lösung von 40 Teilen Natriumbichromat in 200 Teilen Wasser allmählich zuflieſsen, worauf der entstehende Benzaldehyd mit dem Wasserdampf übergeht. Auf demselben Wege gelangt man zum Nitrobenzaldehyd u. s. w. (siehe auch beim Eisenchlorid).

---

[1] *B.* 25. 653. — [2] *Ann.* 279. 258. — [3] *D. R.-P.* 110173.

Natriumsuperchromat.

Ob das Natriumsuperchromat, das mit Hilfe von Natriumsuperoxyd[1] jetzt so leicht darstellbar ist, ein brauchbares Oxydationsmittel abgiebt, ist noch nicht untersucht.

Natriumsuperoxyd.

Nach Poleck[2] sollte Alkohol von Natriumsuperoxyd nicht angegriffen werden, und dieses in alkoholischen Lösungen als Oxydationsmittel gute Resultate versprechen. Äther wird dagegen von Natriumsuperoxyd entflammt. Tafel[3] hat dann aber gezeigt, daſs Alkohol und Natriumsuperoxyd auf einander einwirken und den nach der Gleichung

$$Na_2O_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.ONa + HNaO_2$$

entstehenden, ebenfalls vielleicht für Oxydationen brauchbarer Körper $HNaO_2$, Natrylhydroxyd genannt, liefern.

Will[4] hat das Tetranitronaphtalin

NO_2 NO_2 / NO_2 / NO_2 (Strukturformel)

mit Salpetersäure zu p-Dinitrophtalsäure oxydiert. Als er dann in Rücksicht auf ortsisomerische Bestimmungen den Versuch kontrollieren, und jede nitrierende Wirkung bei der Oxydation ausschlieſsen wollte, gaben ihm Permanganat und Chromsäure kein günstiges Resultat, dagegen erhielt er mittels Natriumsuperoxyd das gleiche Oxydationsprodukt. Dazu wurden 5 g des fein zerteilten Nitroproduktes in einem Liter Wasser suspendiert und unter Umrühren 10 g gepulverters Natriumsuperoxyd zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot. Man kocht, bis alles in Lösung gegangen ist, läſst erkalten und säuert mit Salzsäure an, filtriert von etwas unzersetztem Produkt ab und dampft zur Trockne ein. Nachdem der Rückstand mit Benzol ausgekocht ist, wird mit Äther extrahiert, der Rückstand der ätherischen Lösung in Wasser gelöst und mit Bariumacetat erhitzt. Aus dem Bariumsalz wurde die Säure isoliert, die sich also wieder als p-Dinitrophtalsäure erwies.

Pechmann und Vanino[5] fanden es bei ihrer Darstellung von Säuresuperoxyden (siehe auch beim Bariumsuperoxyd) vorteilhaft, nicht unmittelbar vom Wasserstoffsuperoxyd, sondern von dem schön krystallisierten Natriumsuperoxydhydrat, wahrscheinlich Na_2O_2, $8H_2O$ auszugehen, welches man durch Eingieſsen einer möglichst säurefreien, ca. 10prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung in die berechnete Menge einer Auflösung von Natrium in 40 Teile Alkohol erhält. Es bildet weiſse hexagonale Täfelchen, welche leicht ver-

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 48. 70. — [2] *B.* 27. 1053. — [3] *B.* 27. 2299. — [4] *B.* 28. 373.
[5] *B.* 27. 1511.

wittern, Kohlensäure aus der Luft absorbieren und sich ohne Erwärmung oder Gasentwickelung in Wasser lösen.

Wird das Hydrat in der 6—10fachen Menge Wasser oder besser zehnprozentigen Natriumacetatlösung aufgenommen und mit der äquimolekularen Menge Phtalylchlorid unter Wasserkühlung geschüttelt, so entsteht sofort ein weifser, pulveriger Niederschlag, welcher nach 10—15 Minuten abgesaugt, zuerst vollkommen mit Wasser, dann gründlich mit Alkohol und endlich mit Äther gewaschen wird. Das zurückbleibende weifse Pulver, dessen Menge ca. 15% der Theorie beträgt, ist reines Phtalylsuperoxyd $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-O \\ \quad\ | \\ CO-O \end{matrix}\right.$.

Wie VOSWINKEL[1] gefunden hat, verhält sich das Natriumsuperoxyd höchst merkwürdig gegenüber Pikrylchlorid, indem es nicht oxydierend bezw. zerstörend einwirkt, sondern sich mit ihm nach der Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + Na_2O_2 = C_6H_2(NO_2)_3.O_2Na + NaCl$$

umsetzt. Löst man in einem mit Rückflufskühler versehenen Kochgefäfs 5 kg Natriumsuperoxyd in 200 Litern Wasser, giebt hierzu 15,9 kg gepulvertes Pikrylchlorid, und erhitzt, bis das Pikrylchlorid in Lösung gegangen ist, was etwa 3 Stunden erfordert, so hat das ganze eine tiefbraune Farbe angenommen. Beim Stehen scheidet sich alsdann das Trinitrophenylnatriumsuperoxyd in luftbeständigen Krystallen ab. Die Verbindung ist natürlich sehr explosiv. Die Lösung des Salzes ist vielleicht ein brauchbares Oxydationsmittel für andere Stoffe, indem die oxydierende Kraft des Natriumsuperoxyds bereits teilweise gebrochen ist.

Natronkalk.

Nachdem DUMAS und STAS auf rein theoretischem Wege[2] zu der Überzeugung gekommen waren, dafs Alkohol unter dem Einflufs von Alkalien sich des Sauerstoffes des Wassers bemächtigen mufs, um Essigsäure zu bilden, fanden sie als geeignetstes Alkali für diesen Zweck den von ihnen zuerst dargestellten Natronkalk, den sie so bereiteten, dafs sie gleiche Teile zum Rotglühen erhitzten Kaliumhydroxyds und gepulverten Ätzkalkes mengten. Dieses heifs zubereitete Gemisch wird nach dem Erkalten sehr hart und läfst sich dann pulverisieren.

Begiefst man ein solches Gemenge mit absolutem Alkohol, so verbindet es sich sogleich mit ihm. Seinen Überschufs verjagt man im Wasserbade und hat dann einen festen, aus Kalk, Kali und Alkohol bestehenden Rückstand. Erwärmt man diesen unter Luftabschlufs im Glasrohr, so tritt ohne Schmelzung oder Schwärzung reichliche Gasentwickelung ein, welches Gas Wasser stoff ist, während aus dem Rückstand die Essigsäure durch stärkere Säuren abgeschieden werden kann.

$$CH_3.CH_2OH + KOH = CH_3.COOK + 2H_2.$$

BRODIE kam mit Hilfe des Verfahrens vom Cerylalkohol zur Cerotinsäure und vom Myricylalkohol zur Melissinsäure.[3]

---

[1] *D.R.-P.* 96855. — [2] *Ann.* 35. 133. — [3] *Ann.* 71. 149.

Hell[1] hat dann eine quantitative Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole auf dieser Oxydationsmethode begründet. Die Menge des beim Erhitzen des Fettalkohols mit Natronkalk entwickelten Wasserstoffes ist natürlich abhängig von dem Molekulargewicht des ersteren; bei gleicher absoluter Menge wird also der Alkohol mit dem gröfseren Molekulargewicht eine geringere Wasserstoffmenge liefern, als der mit dem kleineren Molekulargewicht. Da nun Alkohole und Aldehyde von gleichem Kohlenstoffgehalt beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselbe Säure liefern, das entwickelte Wasserstoffvolum aber bei ersteren doppelt so grofs sein mufs, so kann man zugleich auf diese Art entscheiden, ob ein hochmolekularer Körper, bei dem die gewöhnlich brauchbaren Unterscheidungsmittel nicht mehr anwendbar sind, in diese oder jene Reihe gehört.

Später hat Liebermann[2] sich auf diese Art Aufschlufs über den Coccerylalkohol verschaffen wollen, doch verlief die Oxydation auf diesem Wege ganz unregelmäfsig, während er mittels einer Lösung von Chromsäure in Eisessig zu einer wohl charakterisierten Säure kam.

Nitrobenzol und andere Nitrokörper.

Das Nitrobenzol als Oxydationsmittel ist durch den Coupierschen Fuchsinprozefs allgemein bekannt geworden. Von der Arsensäure wissen wir von Seite 800 her, welch ausgezeichnetes Mittel sie zur Fuchsindarstellung ist. Nur führt sie den grofsen Übelstand mit sich, dafs das erhaltene Fuchsin durch einen technisch nicht völlig zu vermeidenden Gehalt an Arsen sehr giftig ausfällt, sowie dafs die Fabriken mit dem Entfernen ihrer Arsenrückstände die gröfste Mühe haben. Als daher Coupier zeigte, dafs auch der Sauerstoff der Nitrogruppe zur Oxydation von toluidinhaltigen Anilins für die Fuchsingewinnung brauchbar ist, ging man allgemein zu diesem Oxydationsmittel über, so teilte Brüning[3] mit, dafs er seit Oktober 1872 sein Fuchsin ohne Arsensäure bereite.

Die Ausbeute an Fuchsin sollte damals[4] 38—40 % (Nitrobenzol auf Anilin berechnet) betragen. Der Rest von 60—70 % sollte in wasserunlösliche harzähnliche Körper umgewandelt werden.

Für den Coupierschen Prozefs soll eine Mischung von Anilin und Toluidin, Nitrobenzol und -toluol unter Zusatz von etwas Salzsäure nebst wenigen Prozenten Eisenchlorür auf 180—190° erhitzt werden. Das Eisenchlorür begünstigt die Reaktion aufserordentlich, es ist hier geradezu eine Art von Sauerstoffüberträger.

Diese günstige Wirkung des Eisenchlorürs bei derartigen Reaktionen ist auch in etwas anderer Art von O. Fischer[5] für die Rosanilindarstellung verwendet worden. Auch er fafst den Vorgang so auf, dafs das Eisenchlorür in diesem Prozefs zugleich reduzierend und oxydierend, d. h. also den Sauerstoff übertragend wirkt.

Das Paranitrodiamidotriphenylmethan liefert nämlich bei der Reduktion Paraleukanilin, welches durch Oxydation in Rosanilin übergeführt werden

---

[1] *Ann.* 223. 269. — [2] *B.* 20. 962. — [3] *B.* 6. 25. — [4] *D. R.-P.* 2983.
[5] *D. R.-P.* 16750.

kann. Anstatt aber die Nitroleukobase in getrennten Operationen erst zu reduzieren und dann zu oxydieren, führt er dieselbe in einem Prozefs direkt in Rosanilin über. Zu dem Zwecke erhitzt er einen Teil Paranitrodiamidotriphenylmethan mit 2 Teilen festen Eisenchlorürs unter Umrühren auf 160—180° so lange, bis eine homogene bronzeglänzende Schmelze entstanden ist. Sie wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, und das gelöste Fuchsin nunmehr abgeschieden. Das Eisenchlorür wirkt somit reduzierend auf die Nitrogruppe und gleichzeitig Sauerstoff übertragend auf die Methangruppe.

Die Bildung des Rosanilins erfolgt nach der Gleichung

$$NO_2C_6H_4CH<\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix} = C_{19}H_{17}N_3 + 2O.$$

Die gleiche Reaktion läfst sich nach ihm bei den Homologen des Nitrodiamidotriphenylmethans und auch mit einem Gemenge von Anilin und Toluidin ausführen.

Bei der Arsensäureoxydation (Seite 802) erfuhren wir auch bereits die Gründe für die günstige Wirkung des Zusatzes von methylschwefelsaurem Natrium bei der Fuchsinschmelze, indem sie die Ausbeute aufserordentlich verbessert. Die Oxydation kann man, wie schon dort angegeben, nun auch mit Nitrobenzol[1] oder seinen Homologen ausführen. Dazu erhitzt man 150 kg o-Toluidin, 200 kg salzsaures o-Toluidin, 50 kg methylschwefelsaures Natrium, 150 kg o-Nitrotoluol oder Nitrobenzol und 20 kg Eisenfeilspäne 36 bis 40 Stunden auf 120° C. Die Farbstoffbildung beginnt erst nach einigen Stunden. Nach ihrer Beendigung erfolgt die Aufarbeitung wie beim Arsensäureverfahren.

Auch hier kann man aus dem früher angegebenen Grunde im geschlossenen Gefäfse an Stelle des methylschwefelsauren Natrium freien Methylalkohol verwenden, wodurch sich das Arbeiten folgendermafsen gestaltet: Im geschlossenen Gefäfse werden 150 kg salzsaures o-Toluidin, 30 kg o-Toluidin,[2] 10 kg Eisenfeilspäne, 60 kg o-Nitrotoluol, 15 kg Methylalkohol zuerst sechs Stunden auf 100°, dann weitere 4 Stunden auf 120° und schliefslich zehn Stunden auf 140° erhitzt. Auch hier ist die Schmelze in der Wärme flüssig. Nach dem Abtreiben des unangegriffenen Toluidins und Nitrotoluols wird das Fuchsin aus dem Destillationsrückstand mit heifsem Wasser ausgezogen und durch Umlösen gereinigt.

Die Amidophenyltartronsäure[3] $NH_2—C_6H_4—C<\begin{matrix}OH\\(COOH)_2\end{matrix}$ soll sich als besonders brauchbar zur Darstellung von Triphenylmethanderivaten erweisen, wenn man ein Gemenge der Amidophenyltartronsäure bezw. deren Alkalisalze mit primären, sekundären oder tertiären aromatischen Basen, welche zur Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen geeignet sind und den salzsauren Salzen dieser Basen der Oxydation unterwirft. Als Oxydationsmittel wird Nitrobenzol[4] empfohlen, und besonders leicht und glatt gelingt die Farbstoffbildung bei Anwendung von primären Aminen. Diese Synthesen sollen bei wesentlich niedriger Temperatur als die bekannten Fuchsinprozesse verlaufen und nur aufserordentlich geringe Fabrikationsrückstände geben. Man erhitzt

---

[1] *D. R.-P.* 67128. — [2] *D. R.-P.* 68464. — [3] *D. R.-P.* 112174.
[4] *D. R.-P.* 120465.

z. B. zur Darstellung von Parafuchsin 13,4 Teile saures amidophenyltartronsaures Kalium mit einer Mischung von 40 Teilen Anilin, 30 Teilen Nitrobenzol, 42 Teile Salzsäure von 10 Volumprozent und 30 Teilen Eisenchlorür unter beständigem Rühren während 6—7 Stunden auf 110—130°. Die metallglänzende halbfeste Schmelze wird mit heifsem Wasser aufgenommen, das überschüssige Anilin und Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und die Farbstofflösung heifs von den Harzen filtriert. Das aus dieser Lösung mit Kochsalz ausgesalzene salzsaure Parafuchsin ist rein. Nimmt man statt der 40 Teile Anilin 20 Teile Anilin und 20 Teile o-Toluidin, so erhält man in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit salzsaures Fuchsin. Bei Anwendung von o-Toluidin und o-Nitrotoluol kommt man zum Neufuchsin u. s. w.

Dafs die Oxydationswirkung des Nitrobenzols nicht nur im Fuchsinprozefs verwendbar ist, ersehen wir aus folgendem:

Erwärmt man ein Gemenge von 35 kg salzsaurem Paraphenylendiamin, 100 kg p-Paraphenylendiamin, 25 kg Nitrobenzol[1] und 2 kg Eisenchlorür in einem gufseisernen Rührkessel auf ca. 170°, worauf die Temperatur von selbst auf 190—195° steigt, so bildet sich unter Wasser- und Ammoniakabspaltung ein blauer Farbstoff. Zeigt das Fallen des Thermometers das beginnende Ende der Reaktion an, so erhält man durch weitere Wärmezufuhr die Schmelze noch ca. 4 Stunden auf 190°.

Die Verwendung des Nitrobenzols in der Chinolinsynthese nach Skraup ist uns von Seite 690 bekannt. Weiter können wir uns sagen, dafs nicht allein die Nitrogruppe im Nitrobenzol für Oxydationszwecke in Anwesenheit oder Abwesenheit von Lösungsmitteln brauchbar sein wird. So finden wir weiter als bei Temperaturen zwischen 200 und 300° brauchbar[2] angegeben a) Nitrotoluol, Nitronaphtalin, die 3 Nitraniline, Nitrodiphenylamin, Nitrophenole, Pikrinsäure, Dinitro-, α-naphtol, o- und p-Nitrochlor- und Nitrobrombenzol, Dinitrobenzol, Dinitrodiphenylamin; b) Nitrosophenol, Nitrosodimethylanilin, Nitrosodiphenylamin. Daran schliefsen sich in jenem Patent folgende Körper, die hier ebenfalls mitgeteilt seien: c) Azobenzol, Amidoazobenzol, o-Amidoazotoluol, Azoxybenzol; d) Chinon, Thymochinon, α-Naphtochinon, Dianilidodichinon, Dianilidochinonanilid, Anilidooxychinonanilid, Anilidonaphtochinon, Amidonaphtochinonimid. Bemerkt sei, dafs ein Teil dieser Oxydationsmittel recht explosiv ist.

Zu direkt beabsichtigten Oxydationen hat das Nitrobenzol im Laboratorium selten gedient. Lellmann und Geller[3] erhitzten 5 g Piperidin $C_5H_{11}N$ mit 22 g Nitrobenzol während 4 Stunden im Einschlufsrohr auf 250—260° und kamen so zum Pyridin C_5H_6N, doch war die Ausbeute nicht befriedigend.

Nun haben wir noch in Betracht zu ziehen, dafs die Nitrogruppe aber auch ihren Sauerstoff in manchen Fällen ganz oder teilweise auf Atome desselben Moleküls überträgt. So erhält man Dibromanthranilsäure $C_6H_2{<}\begin{smallmatrix}Br\\Br\\COOH\\NH_2\end{smallmatrix}$ aus o-Nitrotoluol $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH_3\\NO_2\end{smallmatrix}$ und Brom. Hier wirkt also der Sauerstoff

---

[1] *D. R.-P.* 44406. — [2] *D. R.-P.* 78852. — [3] *B.* 21. 1921.

auf die benachbarte Methylgruppe oxydierend. Das Entstehen von pp-Dinitrodibenzyldisulfosäure aus Nitrotoluolsulfosäure durch ihr Erhitzen mit Alkalien haben wir schon beim Natriumhypochlorit erwähnt. Wir können aber aus dem dort mitgeteilten zugleich ersehen, daſs man im allgemeinen weit besser thun wird, an Stelle dieser inneren Oxydation eine solche durch zugefügte Oxydationsmittel zu ermöglichen. Denn bei der Atomwanderung im Molekül werden sich, ganz abgesehen davon, daſs die Sauerstoffmenge vielleicht an sich unzureichend ist, meist Nebenreaktionen aller Art einstellen, die bei äuſserer Sauerstoffzufuhr weniger Neigung zeigen, in Erscheinung zu treten.

Ozon.

Alle älteren Angaben über die Ozonwirkung lauten recht unerfreulich, sind wenig geeignet, es als brauchbares Oxydationsmittel für organische Substanzen erscheinen zu lassen. Doch ist es nach den Ermittelungen der neueren Zeit imstande, den in der Seitekette aromatischer Körper befindlichen Rest C_3H_5, der eine Doppelbindung enthält, unter Bildung zweier Aldehydgruppen zu oxydieren, was wohl zu genaueren Untersuchungen Veranlassung geben wird.

Über die aktivste Form des Sauerstoffes siehe Seite 279.

Beim Arbeiten mit Ozon ist groſse Vorsicht geboten, weil hierbei Körper von einer sonst kaum in dem Maſse bekannten Neigung zu auſserordentlich heftigen Explosionen erhalten werden können. So berichtet Berthelot[1] von einer auſserordentlich explosiven Flüssigkeit, die er durch Einwirkung von Ozon auf absoluten Äther erhielt. Nencki und Giacosa[2] haben auf diesem Wege auch Phenol, allerdings nur in Milligrammen, aus Benzol gewinnen können, und Renard[3] giebt an, daſs man, wenn man durch einige Kubikcentimeter reinsten Benzols (thiophenhaltiges giebt bereits andere Produkte) bei einer Temperatur unter 10° trockenes Ozon leitet, nach etwa 12 Stunden eine gelatinöse Masse erhält, die, nachdem ein Luftstrom alsdann den Überschuſs an Benzol fortgenommen hat, reines Ozobenzol ist. Jede Spur Feuchtigkeit zersetzt es. Erhitzen, reiben oder stoſsen bringen es zu heftigster Explosion. Seine Analyse wurde so ausgeführt, daſs eine gewogene Menge durch eine gewogene Wassermenge zersetzt ward, worauf die Zersetzungsprodukte der Elementaranalyse unterworfen wurden, was zur Formel $C_6H_6O_6$ führte.

Schon Erdmann[4] brachte unter eine Glasglocke eine kleine Schale mit Phosphor und Wasser, um die Luft zu ozonisieren, andererseits eine gröſsere flache Schale mit Glasstückchen, die mit im Wasser zerrührtem Indigblau übergossen waren. Er erneuerte die Luft täglich und von Zeit zu Zeit die Oberfläche des Phosphors und Indigblaus. Sehr bald fanden sich auf dem Indigo Krystalle des Isatins. Die Methode ist vielleicht unter Durchsaugen von Luft für Probeversuche geeignet, um festzustellen, ob Ozon zu brauchbaren Produkten führt.

Otto und Verley[5] sind es, die im Jahre 1895 gefunden haben, daſs

[1] *Cr.* 92. 895. — [2] *Z.* 4. 340. — [3] *Cr.* 120. 1177. — [4] *J. pr. Ch.* 1. 71. 209.
[5] *D. R.-P.* 97620.

Ozon auf gewisse Kohlenstoffverbindungen, und speziell auf jene mit Benzolkern, welche die Seitenkette C_3H_5 enthalten, derart einwirkt, dafs sie in Aldehydverbindungen übergeführt werden. Die Seitenkette C_3H_5 kann in beiden isomeren Formen also als $CH{=}CH{-}CH_3$ oder $CH_2{-}CH{=}CH_2$ vorhanden sein. Zur Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol, die sich hier nach der Gleichung

$$\underset{\text{Isoeugenol}}{C_6H_3\begin{cases}CH{=}CH{-}CH_3\\OCH_3\\OH\end{cases}} + 2O = CH_3{-}CHO + \underset{\text{Vanillin}}{C_6H_3\begin{cases}CHO\\O.CH_3\\OH\end{cases}}$$

vollzieht, musfte nach den bis dahin bekannten Oxydationsverfahren, die Phenolgruppe OH blockiert, d. h. mit einem Alkyl- bezw. Säurerest verbunden werden, um sie vor Oxydation zu schützen, wenn die Gruppe C_3H_5 allein durch Oxydationsmittel angegriffen werden sollte. Bei der Oxydation des Isoeugenols mit Ozon wirkt aber dieses Agens vorzugsweise auf die Gruppe C_3H_5 und läfst die Phenolgruppe unangegriffen.

Man löft z. B. 1 kg Isoeugenol in 5 kg Essigsäure und bringt die Temperatur auf 50°, worauf man bei dieser Temperatur allmählich 1 kg Ozon in die Flüssigkeit treten läfst. Der durch die Einwirkung von Ozon auf Isoeugenol entstehende Acetaldehyd zieht mit dem nicht polymerisierten Sauerstoff, der sich im Ozon befand, ab. Das im Gefäfs bleibende Vanillin wird, nachdem die Essigsäure im Vakuum abdestilliert ist, in Form der Bisulfitverbindung isoliert. Ebenso kann man Eugenol, Isosafrol u. s. w. oxydieren.

Platinchlorid.

Das Platinchlorid wird seiner Kostspieligkeit halber nur selten zu Oxydationen verwandt, ist aber hierzu brauchbar. Die Herstellung des Platinchlorids siehe Seite 479.

Schmidt und Wilhelm[1] lösten je 5 g Hydrastin in stark salzsäurehaltigem Wasser, versetzten die Lösung mit einem Überschufs an Platinchlorid und kochten 6 Stunden am Rückflufskühler. Allmählich färbte sich die Lösung dunkelrot. Nach Filtration von etwas metallischem Platin schieden sich beim Erkalten und dann weiter nach dem Eindampfen weifse Nadeln von Opiansäure und Krystalle eines Platindoppelsalzes aus, deren Trennung leicht durch Äther zu bewerkstelligen ist. Das Doppelsalz erwies sich als Hydrastininplatinchlorür $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_2$.

Quecksilberacetat.

Quecksilberacetat eignet sich nach Tafel[2] für die Überführung von Derivaten des Piperidins und Tetrahydrochinolins in die entsprechenden Pyridin- und Chinolinabkömmlinge, also für stickstoffhaltige Ringkomplexe. So liefert Tetrahydrochinolin mit einer Lösung von ihm, im Rohr auf 150°

---

[1] *Ar.* 1888. 350. — [2] *B.* 25. 1619.

erhitzt, unter Abscheidung metallischen Quecksilbers glatt Chinolin (siehe auch beim Silberacetat).

Auch für die Dehydrierung weit komplizierterer als der genannten hydrierten Ringe ist es brauchbar, und dabei ist es nicht einmal nötig, im Einschlufsrohr zu arbeiten. So wirken nach Reissert[1] die meisten Oxydationsmittel verhältnismäfsig leicht auf das Tetrahydronaphtinolin

H_2C CH_2 CH C N NH

unter Bildung intensiv gelb gefärbter, sehr schwer in reinem Zustande isolierbarer Produkte.

Nach vielfachen Versuchen erwies sich Quecksilberacetat auch hier als das für den vorliegenden Zweck geeignetste Oxydationsmittel. In der Erwartung, aus dem Tetrahydronaphtinolin zu dem nicht hydrierten Körper zu gelangen, wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, wie sie sich für die Aboxydation von 4 Atomen Wasserstoff berechnen. Hieraus ergiebt sich, dafs, da nur der dihydrierte Körper erhalten wurde, ein Überschufs des Oxydationsmittels zur Anwendung kam.

Je 5 g Tetrahydronaphtinolin wurden in Eisessig in der Hitze gelöst, in diese Lösung 13,6 g Quecksilberoxydacetat eingetragen und am Rückflufskühler über freier Flamme erhitzt. Sehr bald scheiden sich die schwer löslichen Schuppen des Quecksilberoxydulacetats in der Flüssigkeit ab, bald jedoch verschwinden dieselben wieder und machen einem grauen Pulver Platz, welches sich bei der Untersuchung als Quecksilber erwies. Man kocht so lange, bis eine mit Wasser verdünnte und nötigenfalls filtrierte Probe mit Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr giebt, also das gesamte Oxydationsmittel verbraucht ist, wobei hier jedenfalls Materialzerstörung eingetreten sein mufs, fällt darauf vorsichtig mit Wasser, entfernt die ausfallenden harzigen schwarzen Massen und macht ammoniakalisch. Es entsteht ein gelbbrauner Niederschlag. Beide Produkte, sowohl das beim Zusatz von Wasser ausgefallene Harz als auch der durch Ammoniak hervorgerufene Niederschlag, werden gesondert mit Alkohol ausgekocht, heifs filtriert und eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden mit wenig Alkohol und Salzsäure nochmals zur Trockne gebracht und das entstandene salzsaure Salz zunächst einige Male aus viel Wasser unter Zusatz von Salzsäure und darauf einige Male aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das salzsaure Salz des Dihydronaphtinolins

H_2C CH C C N NH .

[1] *B.* 27. 2257.

Quecksilberchlorid.

Quecksilberchlorid wird für die Darstellung von Fuchsinschmelzen als Vorlesungsversuch im Laboratorium von GOLDBERG[1] besonders empfohlen. Er erhitzte z. B. ein Gemenge von 1 Mol. Paratoluidin mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin mit der theoretischen Menge unseres Reagens während $1^1/_2$ Stunden im Ölbade auf 180—200° und erhielt dabei neben dem Fuchsin fast gar keine kohligen amorphen Substanzen.

Quecksilbernitrat.

Quecksilbernitrat ist von GERBER und KELLER[2] ebenfalls für die Fuchsinschmelze als Oxydationsmittel empfohlen worden.

Quecksilberoxyd.

Sowohl rotes wie gelbes Quecksilberoxyd finden als Oxydationsmittel Verwendung.

In Gegenwart von Alkali ist die Wirkung des roten Oxyds eine weit kräftigere. Dieses Verhalten erinnert ein wenig an das des Kupferoxyds, das ja ebenfalls in Gegenwart von Alkali allerdings in gelöster Form (FEHLINGsche Lösung) ein recht brauchbares Oxydationsmittel ist, während sich hier die Wirkung bei einem ungelösten Oxyd geltend macht.

BÖRNSTEIN und HERZFELD[3] haben nämlich die Beobachtung gemacht, daſs eine wässerige Lävuloselösung, welche mit rotem Quecksilberoxyd, ohne angegriffen zu werden, zum Sieden erhitzt werden kann, sofort oxydiert wird, wenn auch nur eine kleine Menge reinen Barythydrats in die Lösung gebracht wird. Die rote Farbe des Quecksilberoxyds schlägt dann sofort in die schwarze des Oxyduls um. Man setzt bei diesem Verfahren passend abwechselnd rotes Oxyd und Barytwasser zu. Dabei wird die Lävulose ziemlich glatt zur Trioxybuttersäure und Glykolsäure oxydiert. HERZFELD[4] hat diese Art der Oxydation dann auch auf die Glukose übertragen und vorwiegend Glukonsäure erhalten.

Nach HEFFTER[5] kann man diese Oxydation auch ohne Alkali durchführen, wenn man statt des roten gelbes Quecksilberoxyd anwendet. Er kochte nämlich eine zehnprozentige Glukoselösung so lange mit gelbem Quecksilberoxyd, bis nichts mehr reduziert wurde, worauf vom reduzierten Quecksilber und Quecksilberoxydul heiſs abfiltriert wurde. Beim Erkalten schieden sich Krystalle des Quecksilberoxydulsalzes der Glukonsäure in sehr befriedigender Ausbeute ab.

E. FISCHER[6] setzte zu einer kalten wässerigen Lösung des unsymmetrischen Diäthylhydrazins allmählich gelbes Quecksilberoxyd, bis dieses nicht mehr reduziert wurde, wobei die Lösung sich unter Abscheidung eines Öles trübte, welches von den Quecksilberverbindungen mechanisch aufgenommen

---

[1] *B.* 24. 3553. — [2] *J. B.* 1860. 720. — [3] *B.* 18. 3354. — [4] *Ann.* 245. 27.
[5] *B.* 24. 1049. — [6] *B.* 11. 2209.

wurde. Nach dem Filtrieren wurde es den Quecksilberverbindungen durch Alkohol entzogen. Während nun das Diäthylhydrazin durch FEHLINGsche Lösung gröfstenteils nach der Gleichung

$$2(C_2H_5)_2N—NH_2 + O = 2(C_2H_5)_2NH + N_2 + H_2O$$

zu Diäthylamin und Stickstoff oxydiert worden war, hatte das schon in der Kälte energisch wirkende gelbe Quecksilberoxyd es in das Tetraäthyltetrazon

$$(C_2H_5)_2N—NH_2 + O = 2(C_2H_5)_2N—N{=}N—N(C_2H_5)_2 + H_2O$$

übergeführt.

Ganz anders wie auf das unsymmetrische Diäthylhydrazin wirkt nun Quecksilberoxyd auf die isomere symmetrische Verbindung $C_2H_5.NH—HN.C_2H_5$ ein. Während man erwarten sollte, dass auch hier der Verlauf folgender sein wird

$$C_2H_5.NH—HN.C_2H_5 + O = C_2H_5.N{=}N.C_2H_5 + H_2O$$

spielt sich statt dessen der Vorgang in der Hauptsache folgender Art ab

$$(C_2H_5NH)_2 + HgO = Hg(C_2H_5)_2 + 2N + H_2O.$$

Diese Beobachtung rührt von HARRIES[1] her. Er trug in eine eisgekühlte wässerige Lösung der Base vorsichtig rotes Quecksilberoxyd (gelbes wirkt zu stürmisch) ein. Es wurde schnell reduziert und es entwickelten sich Blasen und ein intensiver Geruch nach Quecksilberäthyl trat auf. Als eine Probe der filtrierten Lösung nicht mehr FEHLINGsche Flüssigkeit reduzierte, hörte er mit dem Zusatz von Quecksilberoxyd auf, aber aus der Flüssigkeit liefs sich kein bestimmtes Oxydationsprodukt isolieren.

CURTIUS erhielt Monoketazobenzil durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Monohydrazobenzil beim Schütteln einer kalten Benzollösung des letzteren mit ihm aufserordentlich leicht und in berechneter Menge.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5—CO \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5—CO \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} + H_2O.$$

BUSCH[2] verfuhr bei der Oxydation des Äthylthiotetrahydrochinazolins so, dafs er die Verbindung mit der etwa zehnfachen Menge Alkohol und einem Überschufs an frischgefälltem

$$C_6H_4\begin{matrix} NH—CS \\ CH_2—N.C_2H_5 \end{matrix} + HgO = C_6H_4\begin{matrix} NH—CO \\ CH_2—N.C_2H_5 \end{matrix} + HgS$$

Quecksilberoxyd 3 Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt. Vom entstandenen Quecksilbersulfid wurde heifs abfiltriert, und beim Stehen im Exsiccator schieden sich Krystalle von Äthylketotetrahydrochinazolin. Was hier BUSCH Oxydation nennt, ist somit eigentlich ein Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel. Während Quecksilberacetat unter diesen Bedingungen die Ver-

[1] *B.* 27. 2281. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 51. 134.

bindung wohl dehydriert hätte, hat hier Quecksilberoxyd also in völlig anderem Sinne gewirkt.

Salpetersäure.

Die Salpetersäure, mit ihren reichlich 76 % Sauerstoff, ist ein sehr brauchbares Oxydationsmittel. Wie die CARIUSsche Methode der Schwefelbestimmung zeigt, kann man mit ihr sogar im Einschlussrohr bei hoher Temperatur jede organische Verbindung völlig verbrennen. Nun handelt es sich also darum, sie in richtiger Weise anzuwenden, um Zwischenprodukte est zu bekommen. Weiter ist natürlich zu beachten, dafs sie auf ringförmige Atomkomplexe nitrierend wirkt.

a) Allgemeines.

Die nächstliegende Form der Milderung ihrer Wirkung ist ihre Verdünnung. Mit verdünnter Salpetersäure mufs man aber häufig sehr lange kochen, um genügende Oxydationswirkungen zu erzielen. Sie ist aber nach den Anschauungen von KRAFFT[1] durchaus nicht immer die richtigste Form der Milderung, sondern man thut nach ihm weit besser, bei der starken Säure zu bleiben, dafür aber die Temperatur des Oxydationsgemisches sehr niedrig zu halten.

Hierüber äufserte er sich im Jahre 1889 so:

Oxydationen mit Salpetersäure werden in herkömmlicher Weise meistens durch anhaltendes, oft mehrtägiges Kochen mit einer mehr oder weniger verdünnten Salpetersäure und in der Regel auch mit einem grofsen Überschufs dieses Oxydationsmittels ausgeführt; die Folge hiervon ist, dafs zuletzt nicht nur primäre Produkte, sondern — manchmal sogar in vorwiegender Menge — aus diesen durch weitergehende Oxydation gebildete sekundäre Produkte vorhanden sind. Wie ich mich nun in einer gröfseren Anzahl von Fällen überzeugt habe, lassen sich derartige Oxydationen oft vorteilhafter so bewerkstelligen, dafs man unter fortwährender Kühlung bei 0° bis + 10° die zu oxydierende Substanz langsam in das gleiche bis dreifache Gewicht reiner Salpetersäure (ca. 1,5 spez. Gew.) einträgt und nachdem die erste Reaktionsphase ganz beendet scheint, sehr langsam bis auf ca. 50° erwärmt. Der Verlauf der Reaktion giebt sich dann häufig schon äufserlich, beispielsweise durch Nachlassen des Aufschäumens oder Verschwindens gefärbter Zwischenprodukte zu erkennen; die Operation, die freilich stets mit Vorsicht zu leiten ist, aber abgesehen vom Eintragen der Substanz keine nennenswerte Arbeit verursacht, nimmt nur wenige Stunden in Anspruch und die Bildung von Nebenprodukten beschränkt sich meistens auf ein Minimum.

Namentlich technische Verfahren bestätigen, wie wir sehen werden, diese Anschauungen durchaus. Bei ihnen wird zum Teil die Wirkung der Salpetersäure sogar noch durch konzentrierte Schwefelsäure unterstüzt.

Aus den bei der Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen stark sauren Flüssigkeiten scheiden sich die durch Einwirkung des Sauerstoffs entstandenen

---

[1] *B.* 21. 2735.

Körper entweder als solche häufig direkt oder nach Zugabe von Wasser ab; auch sucht man sie aus der mit Wasser verdünnten Lösung auszuschütteln.

Handelt es sich, was häufig der Fall ist, um auf diesem Wege gebildete Säuren, so wird man versuchen, sie auch als unlösliches Salz zu fällen — die infolge des Zusatzes von Basen nebenbei entstehenden salpetersauren Salze sind bekanntlich alle löslich — oder, falls ein solches nicht zu finden ist, das neue Salz von dem salpetersauren durch Krystallisation zu trennen. Statt dessen kann man auch so verfahren, dafs man mit Kaliumkarbonat neutralisiert, zur Trockne dampft, und nun das meist in Alkohol lösliche organischsaure Kaliumsalz aus dem Salpeter mittels Alkohol auszieht.

Ist das Oxydationsprodukt keine Säure, so wird man die Flüssigkeit lieber statt mit Kaliumkarbonat mit Bariumkarbonat abstumpfen, und sodann das in Alkohol völlig unlösliche Bariumnitrat mit diesem extrahieren.

Weiter kann man die Salpetersäure auf dem Wasserbade allmählich verjagen, indem man von Zeit zu Zeit zum Oxydationsgemisch Wasser oder Alkohol setzt, um das Konzentrierterwerden der Salpetersäure mit seinem vielleicht schädlichen Einflufs zu vermeiden, und den Abdampfungsprozefs zu beschleunigen. Aufserdem kommt auch ihre Entfernung auf chemischem Wege in Betracht. Dazu ist besonders das Bleioxydhydrat geeignet. Nach Siegfried[1] geschieht die Entsäuerung leicht und vollkommen, wenn das kalt gefällte und sehr sorgfältig ausgewaschene Bleioxydhydrat unter Wasser, in dem es sich zum Teil kolloïd löst, aufbewahrt ist. Sogar in der Kälte schon findet, wenn man es in grofsem Überschufs verwendet, die Bildung der völlig unlöslichen basisch salpetersauren Bleisalze statt, so dafs sie auch da, wo durch Kochen der infolge von gelöstem Bleioxydhydrat basischen Lösung Zersetzung zu befürchten ist, ohne Erwärmen vollständig entfernt werden kann. Das Filtrat wird schliefslich durch Schwefelwasserstoff entbleit.

Aufserdem kann man, wenn es sich um geringe Mengen Salpetersäure handelt, diese auch mittelst Alkali und Zinkstaub[2] zu Ammoniak zu reduzieren, und dann letzteres entfernen, falls das Oxydationsprodukt von diesem Prozefs nicht beeinflufst wird.

b) Verdünnte Salpetersäure.

Gottschalk[3] kochte 10 g Pentamethylbenzol in 30 g Benzol gelöst mit 1000 g Salpetersäure (1 Volum Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 5 Volumen Wasser) etwa 60 Stunden am Rückflufskühler. Der Zusatz von Benzol geschieht, um den Kohlenwasserstoff, welcher sonst leicht im Kühler erstarrt, zurückzuwaschen. Nach dem Erkalten wurde die Benzolschicht abgehoben, mit Ammonkarbonatlösung ausgeschüttelt und aus dieser Lösung, nach Reduktion der als Nebenprodukte erstandenen Nitroverbindungen, worauf diese aus der salzsauren Lösung nicht mit übergehen konnten, die Tetramethylbenzolkarbonsäure im Wasserdampfstrom abdestilliert. Bei der Oxydation mit noch verdünnterer Säure wurden unentwirrbare Gemische mehrerer Säuren erhalten, und rauchende Salpetersäure führte zu nitrierten Kohlenwasserstoffen.

---

[1] *B.* 24. 421. — [2] *Z.* 3. 444. — [3] *B.* 20. 3287.

Nach V. MEYER[1] gelingt die Oxydation von Chlornitrotoluol

$$\text{Cl-}C_6H_3(CH_3)\text{-}NO_2 \quad \text{zu Chlornitrobenzoesäure} \quad \text{Cl-}C_6H_3(COOH)\text{-}NO_2$$

nur dann gut, wenn man es 62 Stunden hindurch mit 3 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,37 am Rückflufskühler kocht. Die schwierige Oxydierbarkeit wird wohl durch die Gegenwart des Halogens verursacht.

EFFRONT[2] erhitzte m-Butyltoluol $C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{C_4H_9\ (3)}$ mit überschüssiger Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 im Einschlufsrohr 5 Stunden auf 180°. Er erhielt so die sich gleich krystallisiert ausscheidende Methylphenylpropionsäure $C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{CH_2-CH_2-COOH\ (3)}$. Danach führt die Oxydation längerer Seitenketten nicht stets zu deren Ersatz durch eine einzige Karboxylgruppe, die direkt am Ringe sitzt, sondern kann durch entsprechend schwächer wirkende Oxydationsmittel auch auf die letzte Methylgruppe der Seitenkette beschränkt werden.

BREDT[3] hat in seinen grofsen Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung des Camphers die gesamten älteren Vorschriften zur Darstellung der Camphoronsäure geprüft. Das einfachste von ihm angegebene Verfahren, welches die Darstellung gröfserer Mengen der Säure mühelos, wenn auch mit einigem Zeitaufwand gestattet, ist schliefslich folgendes geworden. Je 500 g Campher werden mit 2500 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 3—4 Wochen Tag und Nacht auf dem Wasserbade erhitzt. Der Kolben hat einen eingeschliffenen Stopfen, und ein seitliches etwa 80 cm langes Rohr, welches aufwärts gebogen ist, und so als Rückflufsrohr funktioniert. Beim Erkalten des Kolbens krystallisiert die in der Salpetersäure schwer lösliche Camphersäure zum gröfsten Teil aus. Aus der Mutterlauge wurde zuerst ein grofser Teil der Salpetersäure auf dem Wasserbade in flachen Schalen direkt abgeraucht, und der Rückstand solange mit Wasser verdünnt und eingedampft, bis die Salpetersäure schliefslich völlig verjagt war. Jetzt löst man in heifsem Wasser, und versetzt vorsichtig und allmählich mit Bariumkarbonat, worauf nach längerem Stehen der Rest der Camphersäure in Form eines sauren Bariumsalzes sich abscheidet, während camphoronsaures Barium noch gelöst bleibt. Erwärmt man alsdann das Filtrat auf dem Wasserbade und neutralisiert mit heifsem Barytwasser, so fällt jetzt das camphoronsaure Barium in einer Menge von 225 g aus.

Während die Darstellung von β-Naphtochinon aus Amido-β-naphtol nach STENHOUSE und GROVES[4] mittelst Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure ausgeführt wird, ist zur Gewinnung von β-Naphtochinon-β-monosulfosäure aus Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure nach WITT[5] die Oxydation mit Salpetersäure weit geeigneter.

Zu einer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 fügt man allmählich und unter Umrühren bei guter Kühlung ihr eigenes Gewicht Amido-β-naphtol-

---

[1] *B.* 28. 183. — [2] *B.* 17. 2331. — [3] *Ann.* 292. 74. — [4] *Ann.* 189. 153.
[5] *D. R.-P.* 50506.

β-sulfosäure. Sie löst sich unter Gelbfärbung. Die Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei goldgelber Krystalle des Ammoniumsalzes der β-Naphtochinon-β-sulfosäure, welche abfiltriert werden.

Verdünnte Salpetersäure führt auch Nitrosokörper in Nitrokörper über. So kamen GRANDMOUGIN und MICHEL vom Nitrosonaphtol

OH, NO (Naphthalinring) zum Nitronaphtol OH, NO_2 (Naphthalinring),

indem sie 5 g fein verteiltes Nitrosonaphtol (erhalten durch Ausfällen der alkalischen Lösung mit Säure) in 60 ccm Wasser aufschlemmten, unter beständigem Umrühren 45 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,3) hinzufügten und dann 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen liefsen. Es entweicht salpetrige Säure und der Niederschlag verändert sich. Man verdünnt, filtriert und destilliert mit Wasserdampf. Das flüchtige 1, 2-Nitronaphtol geht über und ist sofort rein. Ausbeute: 3 g. Im Kolben bleibt als Rückstand durch gleichzeitige Nitrierung gebildetes 1, 2, 4-Dinitronaphtol, das sich in ansehnlicher Menge bildet.

c) Starke Salpetersäure.

Starke Salpetersäure wird als Oxydationsmittel für bereits stark nitrierte Körper in Betracht kommen. Weiter für Sulfoxyde, um sie zu Sulfonen zu oxydieren, sowie zur Gewinnung von Jodosoverbindungen. Aufserdem wird man zu oxydierende Flüssigkeiten auf sie schichten. Bei den ersten beiden Verfahren wird man auch zum Einschlufsrohr seine Zuflucht nehmen.

HAEUSSERMANN und MARTZ[1] kamen zu den drei möglichen Dinitrophtalsäuren durch Erhitzen sowohl der entsprechenden Dinitroxylole $C_6H_2.(NO_2)_2.(CH_3)_2$ als auch der Dinitro-p-toluylsäure $C_6H_2.(NO_2)_2.CH_3.COOH$ mit der zwanzigfachen Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 im Einschlufsrohr auf 140—170°.

Um zur Jodosobenzoesäure[2] zu kommen, wird Orthojodbenzoesäure in rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung aufgekocht und sodann nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Die ausfallende Jodosobenzoesäure ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein.

Zur Jodosoterephtalsäure $C_6H_3.JO.(COOH)_2$ kam ABBES[3] so, dafs er 10 g feingepulverte Jodterephtalsäure allmählich ohne zu erwärmen in 100 ccm rauchender Salpetersäure unter Umrühren eintrug. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde in Wasser gegossen, worauf sich das Oxydationsprodukt abschied. Dafs derartige Säuren auch mittels Permanganat darstellbar sind, ist bereits bei diesem besprochen.

Zur Oxydation von Sulfoxyden, z. B. Äthylsulfoxyd zu Äthylsulfon

$$(C_2H_5)_2SO + O = (C_2H_5)_2SO_2,$$

[1] *B.* 26. 2982. — [2] *D. R.-P.* 68574. — [3] *B.* 26. 2953.

erhitzt man diese im Einschlufsrohr längere Zeit mit rauchender Salpetersäure auf 100^0, wodurch sie recht glatt in Sulfone übergehen.

Von Debus[1] rührt die Methode her, die Salpetersäure und die zu oxydierende Flüssigkeit vorsichtig über oder untereinander zu schichten, um eine gemäfsigte Oxydation zu erzielen. 1 Teil Glycerin wird z. B. in einem Glascylinder mit etwas mehr als seinem gleichen Volum Wasser gemischt, und unter diese Flüssigkeit vermittelst eines ausgezogenen Trichters 1 Teil Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 fliefsen gelassen. Die zwei Schichten von Salpetersäure und Glycerin mischen sich allmählich, nehmen eine blaue Färbung an, und das Glycerin wird oxydiert. Nach ihm braucht diese Reaktion 5—6 Tage Zeit. Spätere Untersuchungen haben ergeben, dafs Sonnenlicht nicht nur die Reaktion insofern günstig beeinflufst, als die Ausbeute besser wird, sondern dafs sie unter dieser Bedingung auch schon nach 12 Stunden beendigt ist. Man kommt so zur Glycerinsäure als Oxydationsprodukt

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O,$$

während, wenn man Glycerin und Salpetersäure direkt miteinander mischt, nach den älteren Erfahrungen die Oxydation sogleich bis zur Bildung von Oxalsäure neben sehr wenig Glycerinsäure fortschreitet.

d) Salpetersäure und Schwefelsäure.

Das Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure ist uns als „Nitriersäure“ bekannt. Dafs es aber für sehr widerstandsfähige Körper als Oxydationsmittel in Betracht kommt, sehen wir hier nunmehr. Merkwürdigerweise bleiben dabei Oxydationen mit diesem Gemisch manchesmal beim Aldehyd stehen, während man doch dessen sofortige Weiteroxydation zur Säure erwarten sollte. Allerdings ist uns vom Nitrieren her schon bekannt, dafs Aldehyde durch Salpetersäure nitrierbar statt oxydierbar sind. Man kann sowohl verdünnte als auch konzentrierte, ja selbst rauchende Schwefelsäure zur Anwendung bringen, und auch hier bewährt sich dann der schützende Einflufs der Borsäure auf Hydroxylgruppen. Das Verfahren gestattet Oxydationen im offenen Gefäfs auszuführen, die sich sonst nur im Einschlufsrohr vollziehen, bietet also den wichtigen Vorteil, das Arbeiten mit grofsen Massen zu gestatten.

Fischer[2] oxydiert Orthonitrobenzylalkohol folgender Art zum Aldehyd. Ausgangsmaterial ist für ihn aus o-Nitrobenzylchlorid und Natriumacetat erhaltenes o-Nitrobenzylacetat. 100 Teile von diesem löst er bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 700 Teilen Schwefelsäure von 55—60^0 B. Nunmehr wird auf 35—40^0 erhitzt und werden langsam unter beständigem Umrühren 31 Teile Salpetersäure von 70$^0/_0$ zugesetzt, wobei nach einiger Zeit Stickoxydgas in regelmäfsigem Strom entweicht. Die Temperatur wird zweckmäfsig auf 37—38^0 gehalten. Nachdem alles Oxydationsmittel eingetragen ist, wird

[1] *Ann.* 106. 80. — [2] *D. R.-P.* 48722.

noch bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt und schliefslich die zuvor abgekühlte Lösung in 2400 Teile kaltes Wasser gegossen. Nach mehrstündigem Stehen filtriert man den in Krystallen ausgefallenen Orthonitrobenzaldehyd ab. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther.

Selbst Salpetersäure in statu nascendi kann Oxydation zum Aldehyd veranlassen. Löst man nach v. Baeyer[1] 1 Teil Paranitrozimmtsäure

$$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH=CH-COOH}$$

oder die entsprechende Menge eines Esters von ihr in 10—20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und fügt allmählich unter Vermeidung jeder Erwärmung etwa einen halben Teil gepulverten Salpeter hinzu, so vollzieht sich die Reaktion von selbst oder bei gelindem Erwärmen unter Gasentwickelung. Nach ihrer Beendigung wird das Gemisch in viel Wasser eingetragen und der abgeschiedene Paranitrobenzaldehyd $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CHO}$ durch Behandeln mit Bisulfit gereinigt.

Die 1, 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure mufste mit ungünstiger Ausbeute aus Trinitrotoluol $C_6H_2.(NO_2)_3.CH_3$ durch zweiwöchentliche Einwirkung von rauchender Salpetersäure im Einschlufsrohr bei der Temperatur von 100° dargestellt werden,[2] bis man fand,[3] dafs diese Trinitrobenzoesäure $C_6H_2.(NO_2)_3.COOH$ in beliebigen Mengen und in völliger Reinheit erhalten werden kann, wenn man das Trinitrotoluol in nicht geschlossenem Gefäfse bei der Temperatur von 150—200° mit gewöhnlicher Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure behandelt. 100 Teile Trinitrotoluol werden mit einem Gemisch von 500 Teilen starker Salpetersäure und 1000 Teilen starker Schwefelsäure bei 150—200° unter Rückflufs so lange erhitzt, bis eine Probe des Reaktionsproduktes nur noch in Wasser lösliche Substanzen enthält. Zweckmäfsig läfst man das Säuregemisch allmählich zu dem in einem Teil der Schwefelsäure gelösten Trinitrotoluol zulaufen. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse hat sich die gebildete Trinitrobenzoesäure in grofsen Krystallen abgeschieden, welche nach dem Absaugen mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem umkrystallisiert werden können.

Die Eigenschaft des Alizarins $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, unter dem oxydierenden Einflusse der Salpetersäure in Purpurin $C_{14}H_5O_2(OH)_3$ überzugehen, hat schon Strecker[4] zur Darstellung eines Nitrooxyalizarins, das sich als Nitropurpurin erwies, geführt. Auch bei Nitrierung des Alizarins in einer Lösung von 66grädiger oder rauchender Schwefelsäure ist die Bildung von geringen Mengen Purpurin schon lange beobachtet worden. Doch verläuft in beiden Fällen der Oxydationsprozefs nichts weniger als glatt, so dafs sich ein Oxydationsverfahren des Alizarins hierauf nicht gründen liefs.

Wesentlich verschieden vom Alizarin verhält sich aber, wie 1895[5] gefunden wurde, die durch Sulfieren von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure erhältliche Alizarinsulfosäure. Wird diese in Schwefelsäure gelöst und unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln mit Salpetersäure behandelt, so wird sie glatt in Purpurinsulfosäure übergeführt. Selbstverständlich ist es nicht notwendig,

---

[1] *D. R.-P.* 15743. — [2] *B.* 3. 24. — [3] *D. R.-P.* 77559. — [4] *Z. Ch.* 4. 264.
[5] *D. R.-P.* 84774.

die Alizarinsulfosäure als solche zu isolieren, man behandelt vielmehr die bei der Sulfierung des Alizarins erhaltene Lösung der Alizarinsulfosäure in rauchender oder konzentrierter Schwefelsäure direkt mit Salpetersäure. Letztere kann entweder in Form von Nitriersäure oder in Form von zur Darstellung von Salpetersäure geeigneten salpetersauren Salzen angewendet werden.

50 Teile Alizarin z. B. werden mit 200—300 Teilen Oleum von 10 bis $20\,^0/_0$ Anhydridgehalt bei 120—150^0 bis zur Wasserlöslichkeit sulfiert. Nach Verdünnung mit etwas 66 grädiger Säure giebt man unter guter Kühlung 1—$1^1/_2$ Mol. Salpetersäure, entweder in Form von Nitriersäure oder in Form eines salpetersauren Salzes, langsam zur Sulfierungsmasse und trägt Sorge, dafs die Temperatur nicht viel über 10^0 steigt. Nach dem Eintragen der Salpetersäure läfst man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur und unter gutem Durchrühren in ungefähr $^1/_2$—1 Tag sich vollziehen und erwärmt eventuell zum Schlufs kurze Zeit auf dem Wasserbade. Zur Isolierung der Purpurinsulfosäure kann man aus der mit Wasser verdünnten und aufgekochten Reaktionsflüssigkeit die Sulfosäure durch Aussalzen mit Kochsalz oder besser mit Chlorkalium als schwerlösliches Kaliumsalz ausfällen.

In ganz gleicher Weise[1] lassen sich Flavopurpurin und Anthrapurpurin in Form ihrer Sulfosäuren oxydieren. Aus solchen Sulfosäuren spaltet man hernach durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder verdünnten Mineralsäuren die Sulfogruppe wieder ab, kommt so zu reinem Purpurin u. s. w.

Wir werden bei der Schwefelsäure ausführlicheres darüber hören, wie die Borsäure imstande ist, das Anthrachinonmolekül vor der allzu stark oxydierenden bezw. zerstörenden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure bei sehr hoher Temperatur zu schützen und so einen äufserst günstigen Verlauf der Hydroxylierung herbeizuführen. So läfst sich nunmehr das bis dahin schwer zugängliche Tetraoxyanthrachinon

```
                     OH
   /\      —CO—  /\  OH
  |  |          |  |
   \/      —CO—  \/  OH
                     OH
```

auf diesem Wege leicht aus Anthragallol $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}C_6H.(OH)_3$ erhalten. Weitere Untersuchungen[2] haben dann gezeigt, dafs die Borsäure nicht nur vorteilhaft gegenüber der zerstörenden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure sich bewährt, sondern die gleiche Wirkung auch bei anderen Oxydationsmitteln in ebenso hervorragender Weise zeigt. Ein treffendes Beispiel für ihre weitere Anwendbarkeit ist die Entstehung des Tetraoxyanthrachinons 1, 2, 3, 4 aus Anthragallol auch durch Oxydation in kalter schwefelsaurer Lösung. Oxydationsmittel wirken sonst in kalter schwefelsaurer Lösung auf das Anthragallol hauptsächlich zerstörend ein, so dafs man das Tetraoxyanthrachinon nur in unreiner Form und mangelhafter Ausbeute erhält. Bei Anwesenheit von Borsäure dagegen verläuft die Oxydation äufserst glatt und das Tetra-

---

[1] *D. R.-P.* 86151. — [2] *D. R.-P.* 102638.

oxyanthrachinon entsteht in sehr reiner Form. Als Oxydationsmittel kann man Salpetersäure, Braunstein, überschwefelsaure Salze u. s. w. anwenden. Z. B. werden 5 kg Anthragallol und 5 kg Borsäure in 100 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in die Lösung bei 10—20° 7 Liter Nitriersäure, im Liter 200 g Salpetersäure enthaltend, eingerührt. Die Oxydation ist schon nach kurzer Zeit beendet. Sobald sich eine in Wasser verteilte und mit überschüssigem Alkali versetzte Probe nicht mehr grün sondern rot löst, arbeitet man die Schmelze auf (siehe bei der Schwefelsäureoxydation). Das so erhaltene stickstofffreie Oxydationsprodukt ist Tetraoxyanthrachinon. Es läfst sich durch Ausziehen mit Aluminiumsulfat leicht ganz rein darstellen (siehe Seite 142).

Salpetrige Säure.

Die salpetrige Säure wird entweder als solche verwandt, oder erst im Oxydationsgemisch aus Natriumnitrit durch Zugabe einer stärkeren Säure freigemacht.

Man stellt die freie salpetrige Säure für Oxydationszwecke am besten durch Erhitzen von 50prozentiger Schwefelsäure mit Arsenigsäureanhydrid dar. Sie ist ein sehr mildes und wohl brauchbareres Oxydationsmittel, als infolge ihrer geringen Anwendung angenommen zu werden scheint. Ihre Wirkung quantitativ vorausberechnen zu wollen, ist allerdings kaum angängig und das mag zur Abneigung beitragen. Denn, wie schon Lenssen[1] bei seiner Untersuchung über für Titriermethoden verwendbare Oxydationsmittel mitteilt, hat man es nicht in der Gewalt, die Säure zu NO, N_2O oder N zu reduzieren, ist dieses vielmehr von der Temperatur, Zeit der Einwirkung u. s. w. abhängig.

a) Gasförmige salpetrige Säure.

Nach Wallach[2] löst sich salpetrige Säure reichlich in Chloral auf. Hat die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen, so schliefst man sie in ein Rohr ein und erwärmt etwa 1 Stunde im Wasserbade. Des starken Druckes halber darf man die Röhren nur mit wenig Substanz beschicken. Nach ihrem Öffnen erstarrt der Inhalt, wenn die Menge der eingeleiteten salpetrigen Säure genügend war, sofort zu Krystallen von Trichloressigsäure, die durch schnelles Abpressen rein erhalten wird,

$$CCl_3{-}CHO + O = CCl_3{-}COOH.$$

Vielleicht läfst sich eine derartig glatte Oxydation mittels salpetriger Säure auch in anderen Fällen bei der Oxydation von Aldehyden anwenden, die jetzt im Laboratorium meist mittels alkalischer Silberlösungen bewirkt wird.

Benedikt und Hübel[3] führten Dinitrosoresorcin

(Benzolring mit OH, NO, OH, NO) in Dinitroresorcin (Benzolring mit OH, NO_2, OH, NO_2)

---

[1] *J. pr. Ch.* 1. 82. 307. — [2] *B.* 5. 256. — [3] *M. Ch.* 2. 323.

über, indem sie salpetrigsaures Gas in das in 10 Teilen Äther gelöste Nitrosoprodukt leiteten. Nachdem sie sodann durch Waschen mit Wasser die in Lösung gegangene salpetrige Säure entfernt hatten, ließen sie den Äther verdunsten, der das Dinitroprodukt hinterließ. Das Dinitrosoresorcin wird durch Salpetersäure sogleich in Trinitroresorcin verwandelt, durch Kaliumpermanganat und Kaliumferricyanid völlig verbrannt.

Auch zur Fortnahme zweier Wasserstoffatome aus hydrierten Ringen kann sie dienen.

Hydrokollidindikarbonsäureester wird z. B. durch Salpetersäure fast völlig zerstört, während Kaliumpermanganat sogleich zur Lutidintrikarbonsäure führt. Übergießt man aber den Ester nach Hantzsch[1] mit der annähernd gleichen Gewichtsmenge Alkohol und leitet in dieses durch Wasser gekühlte Gemisch salpetrige Säure so lange ein, bis sich eine Probe in verdünnter Salzsäure klar löst, so verläuft auch hier der Prozeß unter starker Wärmeentwickelung, so daß die anfangs nicht gelöste Substanz vollkommen vom Alkohol aufgenommen wird. Aber nach Verjagung dieses wird durch Zugabe von Natriumkarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion der bei der Oxydation entstandene Kollidindikarbonsäureester als ein nach dem Trocknen sofort konstant siedendes Öl abgeschieden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Ihre Einwirkung auf Oxime[2] verläuft zu kompliziert, als daß man darin einen einfachen Oxydationsprozeß sehen könnte.

b) Salpetrigsaures Natrium + Säure.

Löst man 1 kg[3] β-naphtohydrochinonsulfosaures Kalium $C_{10}H_5<^{(OH)_2}_{SO_3K}$ in 10 Litern Wasser, fügt eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit zu und säuert die mit Eis gekühlte Lösung allmählich mit Essigsäure an, so vollzieht sich die Oxydation sehr rasch. Der größte Teil des im kalten Wasser schwerlöslichen β-naphtochinonsulfosauren Kaliums $C_{10}H_5<^{(O)_2}_{SO_3K}$ scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit sogleich krystallisiert aus, der Rest wird durch Aussalzen gewonnen.

Auch Leukobasen lassen sich so zu Farbstoffen[4] oxydieren.

Nietzki und Steinmann[5] kamen vom Pyrogallol zum Purpurogallin, wobei die Ausbeute besser als nach irgend einem anderen Verfahren war, indem sie in eine mit Essigsäure angesäuerte Pyrogallollösung unter guter Kühlung so lange Natriumnitritlösung einfließen ließen, als Stickstoffentwickelung erfolgte. Der ausfallende Körper wird unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert.

Einige Jahre früher hat Bernthsen[6] mit diesem Mittel das Methylhydrophenylakridin behandelt. Als er auf dasselbe in alkoholischer Lösung salpetrigsaures Natrium und Salzsäure wirken ließ, änderte die Flüssigkeit sofort die Farbe, und nach dem Verjagen des Alkohols, Lösen in Wasser und Fällen mit Alkali erhielt er das Methylphenylakridiniumoxydhydrat. Mithin ist die Methylgruppe bei der Oxydation der Verbindung erhalten geblieben, ein Fall, für den kaum ein analoges Beispiel bekannt ist.

---

[1] *Ann.* 215. 21. — [2] *B.* 22. 1594 und *B.* 28. 1080.
[3] *D. R.-P.* 83046. — [4] *J. pr. Ch.* 2. 54. 255.
[5] *B.* 20. 1278. — [6] *B.* 16. 1817.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure erweist sich als ein für widerstandsfähige Moleküle außerordentlich brauchbares Oxydationsmittel, und ihre Bedeutung für diesen Zweck, die im Jahre 1890 voll erkannt wurde, nimmt ununterbrochen zu. Bis dahin war sie Sulfierungsmittel für ringförmige Körper gewesen; nun zeigte sich, daſs sie unter Wiederabspaltung der Sulfogruppen bei höher getriebener Temperatur oxydiert. Reaktionen, die noch heute in den Lehrbüchern als schwierig ausführbar gelten, ermöglicht sie mit gröſster Leichtigkeit, so das direkte Einführen von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff in den Anthracenderivaten. Nachdem diese technisch so wichtige Entdeckung gemacht war, ist sie, wie wir sehen werden, auch sehr genau weiter verfolgt worden. Weiter giebt es ohne Zweifel für diese Oxydation Überträger. Darauf beruht die wohl nicht mehr zu übertreffende Gewinnungsweise der Phtalsäure aus Naphtalin. Wie günstig auſserdem mechanische Beimengungen wie Kieselgur wirken können, werden wir ebenfalls aus dem praktischen Erfolg ihrer Anwendung sehen. Ihr hoher Siedepunkt macht auch die Anwendung von Einschluſsröhren unnötig, und der Wiederzerstörung von Hydroxylgruppen wirkt man durch Borsäurezusatz entgegen.

Die älteste Beobachtung über Schwefelsäureoxydation liegt wohl aus dem Jahre 1861 vor. Damals kamen Erlenmeyer und Lisenko[1] mit ihrer Hilfe vom Merkaptan zum Äthyldisulfid

$$2C_2H_5SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

Königs[2] ermöglichte später die langgesuchte Überführung des Piperidins in Pyridin dadurch, daſs er 10 g Piperidin mit überschüssiger Schwefelsäure etwa 7 Stunden auf 300° erhitzte. Während des Prozesses findet eine ruhige Entwickelung von schwefliger Säure statt, das Produkt bräunt sich, scheidet aber keine Kohle ab.

```
        H2                        H
        C                         C
  H2C/     \CH2             HC//     \\CH
    |       |    + O3  =     ||       |     + 3H2O.
  H2C\     /CH2             HC\     //CH
        N                         N
        H
    Piperidin                  Pyridin
```

Ihre Wichtigkeit erlangte diese Oxydation also erst durch die Beobachtung Schmidts,[3] aus dessen ersten Mitteilung sich ergab, daſs, wenn man Körper der Anthracenreihe, darunter Anthrachinon, mit einem groſsen Überschuſs von rauchender Schwefelsäure mit 70—85 % Anhydridgehalt bei niedriger Temperatur behandelt, man keine Sulfosäuren, sondern Oxydationsprodukte erhält.

Wir wollen nun zur Wahrung der Übersicht so verfahren, daſs wir erst die Wirkung der Schwefelsäure unter den verschiedenen bisher als brauchbar gefundenen Bedingungen auf Anthracenabkömmlinge, und dann auf das

---

[1] *J. B.* 1861. 590. — [2] *B.* 14. 2162. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 43. 238.

Naphtalin betrachten. Daran sollen sich weiter Fälle, in denen sie zugleich oxydierend und kondensierend wirkt, anschliefsen. (Wegen dieser letzteren siehe auch im Abschnitt „Kondensation".)

a) Schwefelsäure und Anthracenderivate.

Die höhere Hydroxylierung (Oxydation) des Alizarins, also des Bioxyanthrachinons, seiner Analogen und Homologen hat folgenden Ausgang genommen, den wir hier im Zusammenhange wiedergeben, namentlich weil das Mitgeteilte dadurch an und für sich leichter auf andere Körperklassen übertragbar sein wird. Denn hier ist noch nicht in dem Mafse wie später nur auf Anthracenderivate, wie wir sie in den sich anschliefsenden weiteren Schwefelsäureoxydationen auf diesem Gebiete finden werden, Rücksicht genommen. Im Jahre 1890[1] wurde also die Entdeckung folgender Art bekannt gegeben:

Läfst man auf Alizarin oder seine Analogen, wie Purpurin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin oder Anthragallol einen grofsen Überschufs von Schwefelsäureanhydrid in Form von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure bei niederer, 60° nicht übersteigender Temperatur einwirken, so entstehen in guter Ausbeute in Wasser unlösliche Körper, aus denen sich durch verschiedenartige Behandlungsweisen neue, von den Ausgangsprodukten total verschiedene Endprodukte erhalten lassen. Am schnellsten und bequemsten erfolgt die Umwandlung der zuerst entstandenen Verbindungen in die Endprodukte, wenn man dieselben in verdünnter Natronlauge löst und kochend mit Salzsäure versetzt.

Beim Alizarin verfährt man z. B. in folgender Weise. 10 kg gemahlenes scharf getrocknetes Alizarin werden unter Vermeidung zu grofser Temperaturerhöhung in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt eingetragen. Man hält das Gemisch während 24—48 Stunden auf 35—40°, bis eine in Eiswasser gegossene Probe beim sofortigen Übersättigen mit Natronlauge eine gelbrote Färbung giebt. Darauf giefst man das Reaktionsgemisch in 200 kg Schwefelsäure von 66° B., und diese Mischung auf Eis. Es scheidet sich ein rotgelber Niederschlag ab, der abfiltriert wird, und jenes erstgenannte Alizarinderivat darstellt. Es kann direkt zum Färben verwendet oder durch weitere Behandlung in andere neue Alizarinderivate übergeführt werden.

Um dieses erste Reaktionsprodukt (das, wie später erkannt wurde, ein Schwefelsäureester des Oxydationsproduktes ist) rein zu erhalten, verfährt man am besten in der Weise, dafs man dieses Rohprodukt mit Nitrobenzol in der Kälte behandelt, worin es sich mit Leichtigkeit löst. Auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung scheidet es sich teilweise wieder aus, und wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig in Gestalt orangefarbener Blättchen, welche schwefelhaltig sind, rein erhalten.

Löst man dieses erste Einwirkungsprodukt der rauchenden Schwefelsäure auf Alizarin in Natronlauge auf, säuert die Lösung in der Kälte mit Salz- oder Schwefelsäure unter Vermeidung eines zu grofsen Säureüberschusses an, so erhält man eine klare rotbraune Lösung, welche beim Kochen (indem also

---

[1] *D. R.-P.* 60855.

Verseifung des Esters eingetreten ist) einen reichlichen Niederschlag eines neuen Produktes abscheidet, welches durch Filtrieren und Waschen isoliert werden kann. Im Filtrat ist kein oder doch nur spurenweise Farbstoff nachzuweisen. Dieses neue Produkt läfst sich am besten in der Weise chemisch rein gewinnen, dafs man es zunächst aus kleinen dünnwandigen Retorten trocken destilliert, und dann aus Eisessig, in welchem es jedoch nur sehr schwer löslich ist, oder besser aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Es bildet so prächtig granatrote Krystalle, welche bei 280° noch nicht schmelzen.

In Natronlauge löst sich das neue Produkt, welches seiner charakteristischen Eigenschaft wegen, mit Thonerde einen bordeauxfarbenen Lack zu geben, als Alizarinbordeaux bezeichnet wird, mit rotvioletter Farbe auf, welche wenig von der des Alizarins verschieden ist. Während aber letzteres sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löst, ist die Lösung des Alizarinbordeaux in diesem Lösungsmittel lebhaft violett. Dieses zweite Produkt, das Alizarinbordeaux, ist nicht mehr schwefelhaltig (die Schwefelsäure ist ja, wie nachträglich gefunden wurde, durch die Verseifung abgespalten), und seine Analysen, sowie die seines Acetylderivates ergeben auf ein Tetraoxyanthrachinon

OH O OH
OH
OH O

bezw. Tetraacetyloxyanthrachinon

$CH_3.CO.O$ O $O.CO.CH_3$
$O.CO.CH_3$
$CH_3.CO.O$ O

stimmende Zahlen. Dagegen scheint, heifst es in dieser ersten Mitteilung, das schwefelhaltige direkte Einwirkungsprodukt der rauchenden Schwefelsäure auf Alizarin der neutrale Schwefelsäureester

O O O SO_2
SO_2 O
O O

des Alizarinbordeaux (des Tetraoxyanthrachinons) zu sein, da eine Schwefelbestimmung hierfür genau stimmende Zahlen ergab.

Die stark rauchende Schwefelsäure bezw. das Schwefelsäureanhydrid, fährt das Patent fort, wirkt also bei niedriger Temperatur wie ein Oxydationsmittel auf Alizarin ein, indem sie unter Sauerstoffabgabe zu schwefliger Säure reduziert wird. In der That wird beim Eingiefsen des Reaktionsgemisches in Wasser eine Schwefligsäurelösung erhalten, und eine quantitative Bestimmung der gebildeten schwefligen Säure gab ziemlich gut stimmende Resultate. Aus dem Alizarin bildet sich indes zuerst der neutrale Schwefel-

säureester des Tetraoxyanthrachinons, jenes oben beschriebene in Wasser bezw. verdünnten Säuren unlösliche Zwischenprodukt, welches durch Behandeln mit Natronlauge in den auch in verdünnten Säuren löslichen sauren Ester übergeführt wird. Letzterer ist jedoch sehr unbeständig und zerfällt beim Kochen seiner wässerigen neutralen oder sauren Lösung in Schwefelsäure und Tetraoxyanthrachinon.

Im weiteren Verfolg der Reaktion wurde bald[1] gefunden, dafs sich aufser den bereits angeführten Di- und Trioxyanthrachinonen auch eine grofse Anzahl anderer Oxyanthrachinone nach diesem Verfahren bei niedriger Temperatur zu Farbstoffen oxydieren lassen. Dabei ist es gleichgültig, ob das angewendete Oxyanthrachinon ein Farbstoff ist oder nicht. Bedingung ist nur, dafs dasselbe eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einer der beiden Karbonyl-(CO-)Gruppen des Anthrachinons enthält.

Da nun z. B. das von BARTH und SENHOFER[2] durch Erhitzen von Dioxybenzoesäure (1 : 3 : 5) für sich oder mit Schwefelsäure erhaltene Anthrachinonderivat von der Formel $C_{14}H_8O_6$, das seiner Entstehung und seinen Eigenschaften nach nur die Konstitution

CO OH
HO
OH
OH CO

haben kann, das sogenannte Anthrachryson, solche Hydroxylgruppen in der Orthostellung enthält, kann es auf diesem Wege oxydiert werden, und während es selbst als Farbstoff wertlos ist, geht es so in ein Hexaoxyanthrachinon,[3] einen wertvollen Farbstoff über.

Im Jahre 1893 kam dann die glänzende Verbesserung der Schwefelsäureoxydation durch Zugabe von Borsäure zum Oxydationsgemisch hinzu. Bis dahin waren schon zur direkten Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinon bezw. in seine Derivate, speziell in Oxyanthrachinone, hauptsächlich drei Methoden in Anwendung gekommen, nämlich: 1. die Behandlung in Schwefelsäurelösung mit geeigneten Oxydationsmitteln wie Braunstein; 2. die Behandlung mit einem grofsen Überschufs von Schwefelsäureanhydrid oder von sehr hochprozentiger rauchender Schwefelsäure bei relativ niedriger Temperatur; 3. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Die letztere Methode war nur einer wesentlich beschränkteren Anwendung fähig als die beiden ersteren. Denn sie war als anwendbar nur konstatiert auf Oxychrysazin,[4] auf Alizarinbordeaux[5] und seine Homologen, sowie auf Mono- und Dioxyalizarinblau, das sind alles solche Oxyanthrachinone, in welche durch andere Methoden, speziell die Methode 2, bereits weitere Hydroxylgruppen eingeführt worden waren.

Die Methode 3 zur direkten Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinonmolekül durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird nun, das war die wichtige Beobachtung, einer weit allgemeineren Anwendung fähig, wenn sie bei Gegenwart von Borsäure[6] ausgeführt wird.

---

[1] *D. R.-P.* 63693. — [2] *Ann.* 164. 109. — [3] *D. R.-P.* 65375.
[4] *D. R.-P.* 68114. — [5] *D. R.-P.* 64418. — [6] *D. R.-P.* 81481.

Auch hier wirkt wohl die Borsäure so, dafs sie die bereits vorhandenen, sowie die neu entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterifiziert, sie also blockiert, und daher die Farbstoffe gegen die bei den erforderlichen hohen Temperaturen schon stark in Aktion tretende zerstörende Wirkung der Schwefelsäure schützt.

Das in vielen Fällen eintretende Versagen der Reaktion bei Abwesenheit der Borsäure ist wohl sicher auch hier darauf zurückzuführen, dafs die Schwefelsäure erst bei solchen Temperaturen hydroxylierend wirkt, bei welchen gleichzeitig schon Zerfall des Moleküls eintritt, während die bei Gegenwart von Borsäure sich bildenden Borsäureester auch bei noch wesentlich höherer Temperatur sich der zerstörenden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure entziehen.

Wie vorangehend schon gezeigt worden ist, wird das Anthrachryson[1] durch Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid oder durch Einwirkung von Braunstein[2] auf seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure in Hexaoxyanthrachinon übergeführt. Dagegen gelang die Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachryson nicht[3] durch Erhitzen desselben mit konzentrierter Schwefelsäure allein auf höhere Temperatur, weil bei der hohen Temperatur bereits ein weitgehender Zerfall des Anthrachrysons stattfindet, bis dann Zusatz von Borsäure erfolgte. Ohne Borsäure ist der technische Effekt bei der gleichen Arbeitsweise gleich Null, indem das Anthrachryson einfach langsam zerstört wird.

Man erhitzt also 10 kg Anthrachryson, 10 kg krystallisierte Borsäure und 200 kg Schwefelsäure von 30° B. so lange auf 250—270°, bis die Schmelze eine intensiv blauviolette Färbung angenommen hat, welche sich bei längerem Erhitzen nicht weiter ändert. Man läfst erkalten, giefst in Wasser, kocht auf und filtriert den abgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe besteht hauptsächlich aus Hexaanthrachinon.

Nun kann man bei der Darstellung dieses Farbstoffs auch direkt von der 1, 3, 5 Dioxybenzoesäure ausgehen, mit seiner Darstellung gleich die innere Kondensation dieser verbinden. Zu diesem Zwecke werden z. B. 10 kg Dioxybenzoesäure mit 200 kg Schwefelsäure von 66° B. während einiger Stunden auf 120° erhitzt. Dann werden in die so erhaltene schwefelsaure Lösung von Anthrachryson 10 kg Borsäure eingetragen und wird die Oxydation in der beschriebenen Art ausgeführt.

Auch von der m-Oxybenzoesäure[4] aus kommt man so zu einem Hexaoxyanthrachinon. Und in der gleichen Weise wie das Anthrachryson kann man auch das Anthragallol und die Rufigallussäure[5] in höher hydroxylierte Oxyanthrachinonderivate überführen.

Auf dieselbe Art kann man Dibromanthrachryson oxydieren, indem man 10 kg Dibromanthrachryson,[6] 250 kg Schwefelsäure von 66° B und 10 kg Borsäure auf 180—200° erhitzt. Die anfangs blaugrüne Farbe der Schmelze geht nach und nach in Reinblau über. Wenn keine weitere Farbenveränderung mehr wahrnehmbar ist, läfst man erkalten, giefst die Schmelze in Wasser, erhitzt zum Kochen und filtriert den abgeschiedenen neuen Farbstoff ab. Unterläfst man hierbei den Zusatz von Borsäure, so bekommt man

[1] *D. R.-P.* 65375. — [2] *D. R.-P.* 68123. — [3] *D. R.-P.* 81481.
[4] *D. R.-P.* 81959. — [5] *D. R.-P.* 86968. — [6] *D. R-P.* 81962.

auch den Farbstoff, doch verläuft in diesem Falle die Reaktion erheblich weniger glatt. Ob das Brom im Molekül auch in ähnlichen Fällen dieses widerstandsfähiger macht, wäre vielleicht der Untersuchung wert.

Nachdem man zuerst beobachtet hatte, dafs Nitro- und Amidoanthrachinone durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Borsäure in Oxyanthrachinone übergeführt werden (später ergab sich, dafs alle möglichen derartigen Anthrachinonabkömmlinge für diese Reaktion brauchbar sind), fand man dann weiter, dafs dieses auch vom Anthrachinon selbst gilt. Diese so beachtenswerte und technisch wichtige Reaktion geht sehr leicht und glatt von statten. Als erste Oxydations- bezw. Hydroxylierungsstufe tritt Chinizarin auf, welches seitdem leicht und in grofser Menge gewonnen werden kann. Durch weitere Oxydation wird dasselbe in Purpurin übergeführt.

Anthrachinon — Alizarin

Chinizarin — Purpurin

Werden 10 kg Alizarin,[1] 10 kg krystallisierte Borsäure und 200 kg Schwefelsäure von 66° B. erhitzt, so tritt bei 260—280°, unter Entwickelung von schwefliger Säure, eine energische aber ruhig verlaufende Reaktion ein. Die Bildung des Chinizarins ist in kurzer Zeit beendet. Zur Überführung des letzteren hingegen in Purpurin ist ein längeres Erhitzen notwendig. Durch spektroskopische Prüfung von mit Schwefelsäure verdünnten Proben ist das Fortschreiten der Reaktion sowie deren Ende leicht zu erkennen. Man giefst die erkaltete Schmelze in Wasser, filtriert das ausgeschiedene Oxyanthrachinon ab, und reinigt es durch alkalisches Umlösen.

In Gegenwart der Borsäure sind auch Nitrokörper nach diesem Verfahren zu Hydroxylderivaten oxydiert worden, wobei allerdings bei den meisten die Nitrogruppen abgespalten werden.

10 kg Di-o-nitroanthrachinon, 10 kg krystallisierte Borsäure[2] und 200—300 kg Schwefelsäure von 66° B. (92—93 % H_2SO_4) werden in einem emaillierten Kessel unter Umrühren erhitzt. Bei ca. 220—230° beginnt eine ziemlich heftige Reaktion, wobei die Temperatur auf 250—260° steigt. Nach beendigter Reaktion läfst man abkühlen, giefst die Schmelze in 3000 Liter kaltes Wasser, kocht auf und filtriert heifs vom abgeschiedenen Oxydationsprodukt ab und wäscht mit Wasser neutral.

Man kann zweckmäfsig die Reaktion bei niedriger Temperatur, z. B. 190—200°, zu Ende führen. In diesem Falle ist vorsichtiges Erhitzen

[1] *D. R.-P.* 81960. — [2] *D. R.-P.* 79768.

notwendig und die Reaktionsdauer etwas länger. Das erhaltene Produkt besteht zum gröfsten Teil aus Hexaoxyanthrachinon.

Die Ausbeute hängt sehr von der Stärke der Schwefelsäure ab, stärkere Säure veranlafst im Verhältnis zu ihrer Stärke die zunehmende Entstehung eines stickstoffhaltigen Farbstoffs, statt des Hexaoxyanthrachinons, schwächere Säure veranlafst die Entstehung des isomeren Alizarinhexocyanins neben dem Hexaoxyanthrachinon. Läfst man die Borsäure fort, so entsteht letzteres überhaupt nicht.

Weiter wurde dann gefunden, dafs es nicht nötig ist, das Dinitroanthrachinon oder das rohe Gemisch von Nitroanthrachinonen, wie es durch Nitrieren von Anthrachinon erhalten wird, erst vorher in fester Form zu isolieren. sondern man kann zweckmäfsig die Nitrierung und die Darstellung der Farbstoffe zu einer zusammenhängenden Oxydation vereinigen, indem man das Anthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure löst, die berechnete Menge des Nitrierungsmittels zusetzt und nun nach einigem Stehen oder sofort mit Borsäure bis zur Bildung des Farbstoffs erhitzt.

10 kg Anthrachinon[1] werden dazu in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und 10 kg scharfgetrockneter Natronsalpeter eingerührt. Das Nitriergemisch wird auf 60—80° erwärmt und etwa 12 Stunden bei dieser Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit ist die Nitrierung beendet und die Mischung wird nun mit 5 kg krystallisierter Borsäure versetzt und unter beständigem Umrühren langsam auf 190—200° erhitzt. Die Reaktion verläuft hierbei in ruhiger Weise und ist nach 3—4 Stunden beendet. Nach dem Erkalten wird das violette Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, filtriert und neutral gewaschen.

Wenn man in die schwefelsaure Lösung des Anthrachinon Natriumnitrit[2] statt Natriumnitrat einträgt, und hernach ebenfalls in Gegenwart von Borsäure die Schwefelsäure als Oxydationsmittel benutzt, erhält man Chinizarin. Und ersetzt man weiter in diesem Verfahren das Anthrachinon durch seine Substitutionsprodukte[3] (Alkyl-Carboxyl-Sulfoderivate), so erhält man in ganz analoger Weise Substitutionsprodukte des Chinizarins.

Man erhitzt z. B. 10 kg Anthrachinon-β-karbonsäure mit 200 kg Schwefelsäure von 66° B., 12 kg Natriumnitrit und 10 kg krystallisierter Borsäure auf ca. 200—230°, bis die Gasentwickelung beendet ist, und die Schmelze eine tiefrote Färbung angenommen hat. Man giefst hierauf in Wasser, erhitzt zum Kochen, und filtriert die abgeschiedene Chinizarinkarbonsäure ab, die aus Eisessig umkrystallisiert wird. Geht man vom wasserfreien anthrachinonmonosulfosauren Natrium aus, so bekommt man die Chinizarinsulfosäure, die man durch Aussalzen isolieren mufs.

Überträgt man diese Reaktion auf das β-Oxyanthrachinon, indem man 10 kg β-Oxyanthrachinon[4] gelöst in 200 kg Schwefelsäuremonohydrat mit 10 kg Borsäure und 13 kg Natriumnitrit erwärmt, bis die Lösung sich intensiv gelbrot gefärbt hat, so findet man als überraschendes Ergebnis, dafs sich nicht, wie man vermuten sollte, hauptsächlich Purpurin, sondern Chinizarin bildet, ein Umstand, der sich nur dadurch erklären läfst, dafs die salpetrige Säure reduzierend auf die β-Oxygruppe wirkt Um das Chinizarin

[1] *D. R-P.* 81244. — [2] *D. R.-P.* 81245. — [3] *D. R.-P.* 84505.
[4] *D. R.-P.* 86630.

von dem mitgebildeten Purpurin zu trennen, zieht man letzteres durch Aluminiumsulfatlösung aus. Durch Umkrystallisieren des getrockneten Rückstandes aus Eisessig erhält man das Chinizarin in reiner Form. Führt man die gleiche Reaktion mit dem von RÖMER[1] zuerst dargestellten Dinitroanthrachinon[2]

NO_2
—CO—
—CO—
NO_2

aus, so bildet sich in ebenso leichter und glatter Weise Nitrochinizarin.

In der Patentschrift 65182 war das Verfahren beschrieben, dem zufolge Anthrachinon durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid bei relativ niedriger Temperatur direkt in Hexaanthrachinon bezw. dessen Schwefelsäureester übergeführt wird. Die Entstehung von niedriger hydroxylierten Anthrachinonen konnte unter den angegebenen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Man kann jedoch durch Schwächung oder Erschwerung[3] der oxydierenden Wirkung des Schwefelsäureanhydrids erreichen, dafs der Bildung von Hexaoxyanthrachinon diejenige einer ganzen Anzahl von niedriger hydroxylierten Anthrachinonen vorausgeht, wie im Jahre 1897[3] gefunden wurde. Die zu diesem Zwecke erforderliche Abänderung des Verfahrens besteht in der Ausführung der Reaktion bei Gegenwart von Borsäure, und ferner wird das Anhydrid nicht in reiner Form, sondern als Oleum von 75—95 % SO_3-Gehalt verwendet. Infolgedessen ist auch eine höhere Reaktionstemperatur, nämlich 70—100° einzuhalten.

Bei dieser schrittweisen Oxydation scheinen sich zunächst hauptsächlich Anthrarufin neben wenig Chinizarin, dann ein Trioxyanthrachinon u. s. w. zu bilden. Das Anthrarufin hat bekanntlich die beiden Hydroxylgruppen in zwei verschiedenen Kernen, ist ein binucleares Oxyanthrachinon, und die Schwefelsäureoxydation des Anthrachinons kann somit je nach den Bedingungen, unter denen sie zur Verwendung gelangt, die Anlagerung von mehreren Hydroxylgruppen bald an einen, bald an beide Ringe veranlassen.

Um zum Anthrarufin

OH
—CO—
—CO—
OH

zu kommen, löst man in einem eisernen Druckkessel mit Rührwerk 50 kg Anthrachinon und 20 kg bei 100° getrockneter Borsäure in 1000 kg Oleum von 80 % SO_3-Gehalt. Man erhitzt den geschlossenen Kessel während 36 Stunden auf 100°, wobei im Innern ein Druck von 5—7 Atmosphären herrscht. Hierauf läfst man erkalten, vermischt die Schmelze unter Kühlung mit 1000 kg Schwefelsäure von 60° B. und giefst sie in Wasser. Der abgeschiedene Niederschlag, welcher die Anthrachinone in Form ihrer Schwefel-

[1] *B.* 16. 366. — [2] *D. R.-P.* 90041. — [3] *D. R.-P.* 101220.

säureester enthält, wird abfiltriert, gewaschen, in heifser verdünnter Natronlauge gelöst und filtriert. Zurück bleibt unangegriffenes Anthrachinon. Das Filtrat wird kochend mit Schwefel- oder Salzsäure zersetzt und der so erhaltene Niederschlag, welcher vorwiegend aus Anthrarufin neben einer geringen Menge Chinizarin

OH
—CO—
—CO—
OH

und höher hydroxylierten Anthrachinonen besteht, abfiltriert. Die Reindarstellung des Anthrarufins bezw. die Trennung der einzelnen Oxyanthrachinone geschieht durch Behandeln mit entsprechenden Lösungsmitteln oder durch fraktioniertes Ausfällen der alkalischen Lösung.

b) Schwefelsäure und Naphtalin nebst Derivaten (sowie Zuhilfenahme poröser Substanzen).

Durch Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure erhält man, wie lange bekannt ist, Sulfosäuren. Aber oberhalb 200° tritt, wie nunmehr gefunden worden ist, Zerfall des Naphtalinmoleküls ein. Die Schwefelsäure wirkt unter diesen Bedingungen anders, nämlich oxydierend, und es entstehen Sulfophtalsäuren und Phtalsäure neben schwefliger Säure, Kohlensäure und Wasser.

Beabsichtigt man in vorwiegender Menge Phtalsäure zu erhalten, so empfiehlt sich der Zusatz des diese Reaktion am günstigsten beeinflussenden Metallsalzes, nämlich des Quecksilbersulfats oder auch des Quecksilbers. (Sagt man doch, dafs die Auffindung dieser billigsten und darum so wertvollen Phtalsäuredarstellung die Folge davon ist, dafs beim Sulfieren von Naphtalin im Sulfierungsgemisch ein Quecksilberthermometer zerbrach, worauf die günstige Wirkung des Quecksilbers erkannt wurde, die aber mancher, dem ein derartiges „Unglück" passiert wäre, in seinem Ärger gewifs übersehen hätte.)

Aufserdem ist es gut, die Temperatur auf über 300°, bezw. bis zum völligen Wegdestillieren der Schwefelsäure zu steigern. Das Quecksilbersulfat wirkt dabei offenbar in der Weise, dafs es die Abspaltung der Sulfogruppe aus zunächst gebildeter Sulfophtalsäure begünstigt.

Der grofse technische Wert einer billigen Phtalsäuredarstellung beruht darauf, dafs das Imid der Säure durch Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung in Anthranilsäure, wie wir von Seite 827 her wissen, übergeführt werden kann. Anthranilsäure ist aber das Ausgangsmaterial für die Indigosynthese, und so kann man diesen Farbstoff aus dem in beliebigen Mengen zugängigen und daher billigen Rohmaterial Naphtalin gewinnen.

Man arbeitet, wenn man vorwiegend Phtalsäure erhalten will,[1] folgender Art. 100 Teile Naphtalin werden mit 1500 Teilen Schwefelsäuremonohydrat und 50 Teilen Quecksilbersulfat gemischt und erwärmt, wobei sich das Naphtalin auflöst. Diese Lösung wird nun in einem Destillationsapparat

[1] *D. R.-P.* 91 202.

weiter erhitzt. Bei etwa 200° ist der Beginn der Oxydation zu konstatieren, und bei 250° sind die Oxydationserscheinungen deutlich wahrnehmbar; aus der dunkel gewordenen Naphtalinsulfosäurelösung entweichen schweflige Säure und Kohlensäure.

Schliefslich steigert man die Temperatur auf 300° und darüber und erhitzt zweckmäfsig so lange, bis der Inhalt des Destilliergefäfses dickflüssig oder ganz trocken geworden ist. Der Quecksilbersulfat enthaltende Rückstand kann an Stelle frischen Quecksilbersulfats zu neuen Operationen benutzt werden. Er enthält je nach der Trockenheit mehr oder weniger Sulfophtalsäuren. Die entstandene Phtalsäure, bezw. deren Anhydrid und auch ein Teil der Sulfophtalsäuren, sowie Schwefelsäure gehen mit den entweichenden Gasen über und können in einer Vorlage aufgefangen werden. Die Phtalsäure scheidet sich aus dem Destillat beim Erkalten fast vollständig aus, und läfst sich durch Filtrieren oder Zentrifugieren davon trennen.

Naphtazarin ist die Grundlage eines wertvollen schwarzen Farbstoffes.

O OH
OH
O

Seiner Konstitution nach ist es ein Dioxynaphtochinon und der Handelsfarbstoff ist die Bisulfitverbindung dieses Körpers. Es ist schon im Jahre 1861 von Roussin erhalten worden. Das Ausgangsmaterial für seine Darstellung ist hier das 1,5-Dinitronaphtalin, das auf die verschiedenste Art in dieses Chinon übergeführt werden kann. Wir finden im Buche die hierzu geeignetsten Methoden. Erstens die sich hier anschliefsende Oxydation mit Schwefelsäure in Gegenwart von Kieselgur, und zweitens die, für die Schwefelsesquioxyd (siehe im Abschnitt „Reduzieren“) das Oxydationsmittel ist, bei welch letzterem wir auch weiteres über die chemische Seite der Reaktion mitteilen werden.

Die Beobachtung, dafs poröse Körper reaktionsbefördernd wirken, worauf die ausgezeichnet sulfierende Wirkung (siehe dort) konzentrierter Schwefelsäure auf aromatische Körper, wie Benzol, Anilin, Naphtylamin in Gegenwart von Tierkohle[1] oder von Kieselgur[2] beruht, konnte nicht voraussehen lassen, dafs diese Reaktion, wie Oesinger[3] gefunden hat, einen ganz anderen Verlauf nimmt, wenn man aromatische Nitrokörper, wie α-Dinitronaphtalin, ihr unterwirft. Hier tritt nicht Sulfierung, sondern eine äufsert glatte Oxydation unter Austritt der Nitrogruppen ein, es bildet sich Naphtazarin. Wir finden in diesem Abschnitt auch weitere Methoden zu dieser Darstellung aus Dinitronaphtalin, die entweder in des letzteren Behandlung mit rauchender Schwefelsäure unter Bildung lästiger Nebenprodukte oder mit schwach rauchender Schwefelsäure bei hoher Temperatur unter schlechter Ausbeute bestehen. Diese Übelstände schwerwiegender Natur fallen nun nach Oesinger bei Verwendung poröser Körper, wie Kieselgur oder Tierkohle als Kontaktsubstanzen fort. Schon mit Schwefelsäuremonohydrat und Kieselgur oder Tierkohle auf dem

[1] *D. R.-P.* 71556. — [2] *D. R.-P.* 74639. — [3] *D. R.-P.* 84892.

Wasserbade tritt Reaktion ein; bisher ist folgendes Verfahren wegen der Schnelligkeit, mit welcher es sich vollzieht, wohl das beste:

100 kg α-Dinitronaphtalin werden in 1000 kg Schwefelsäuremonohydrat verteilt und hierzu 800 kg rauchende Schwefelsäure von 25 % Anhydridgehalt ohne jede Vorsichtsmafsregel zugegeben. Nach einigem Umrühren giebt man zu dem Gemisch 50 kg gut geglühtes trockenes Kieselgur oder Tierkohle, läfst 2 Stunden stehen, wobei Schwefeldioxydentwickelung stattfindet, und erhitzt auf dem Wasserbade, bis kein schwefligsaures Gas mehr entweicht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird sodann in 2500 Liter Wasser eingetragen, einige Zeit zum Sieden erhitzt, wobei sich etwa entstandener Naphtazarinschwefelsäureester verseift. Man läfst erkalten, filtriert und wäscht gut aus. Der Niederschlag wird zur Trennung vom Kieselgur oder der Tierkohle in 20 kg Natronlauge von 40° B. und 500 Liter Wasser gelöst und aus dem Filtrat durch Säuren das Naphtazarin ausgeschieden.

c) Schwefelsäure als gleichzeitiges Oxydations- und Kondensationsmittel.

Derjenige Fall, in welchem diese Doppelwirkung der Schwefelsäure am meisten Interesse erregt hat, ist jener, in welchem sie dazu dient, Phenylglykokoll in Indigo und zwar sogleich in Form des im Wasser leicht löslichen Indigkarmins, das ist indigdisulfosaures Natrium, überzuführen. Das Arbeiten nach diesem Verfahren erwies sich aber für die ihm anfangs zugeschriebene praktische Bedeutung als zu teuer. Die allmähliche Entwickelung dieser interessanten Synthese ersehen wir aus folgendem:

Im Jahre 1890 wies Heumann[1] darauf hin, dafs Phenylglykokoll ein Material sei, welches durch Wasserabspaltung in Pseudoindoxyl übergehen könne

$$\begin{array}{|l|}\hline H \\ C_6H_4.NH.CH_2.CO.\boxed{OH}\end{array} = H_2O + C_6H_4{<}{\begin{smallmatrix}CO\\NH\end{smallmatrix}}{>}CH_2.$$

Die Durchführung der Reaktion gelang ihm durch Schmelzen von 1 Teil Phenylglykokoll mit 2 Teilen Ätzkali. Die Lösung der Schmelze lieferte ihm dann unter dem oxydierenden Einflufs der Luft Indigo.

$$2\,C_6H_4{<}{\begin{smallmatrix}CO\\NH\end{smallmatrix}}{>}CH_2 + O_2 = C_6H_4{<}{\begin{smallmatrix}CO\\NH\end{smallmatrix}}{>}C{=}C{<}{\begin{smallmatrix}CO\\NH\end{smallmatrix}}{>}H_4C_6 + 2\,H_2O.$$

Fast zu gleicher Zeit gelangten Biedermann und Lepetit[2] und desgleichen Lederer[3] auf demselben Wege zum gleichen Resultat. In ähnlicher Weise verläuft auch die allerdings sehr schlechte Ausbeuten gebende Synthese des Indigos durch Verschmelzen von Monobromacetanilid $BrH_2C.CO.HN.C_6H_5$ mit Ätzkali nach Flimm.[4] Auch hier ist im Ausgangsmaterial die Anordnung der Atome eine solche, dafs sie die Zwischenbildung von Indoxyl verständlich macht. Dagegen ergab die Benutzung anderer Kondensationsmittel für das Phenylglykokoll, wie Chlorzink oder konzentrierte Schwefelsäure negative Resultate.[5]

---

[1] *B.* 23. 3044. — [2] *B.* 23. 3289. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 42. 383.
[4] *B.* 23. 60. — [5] *B.* 23. 3044.

Bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure, sowie von monohydratischer Schwefelsäure entsteht keine Spur Indigo oder in Indigo überführbarer Substanz. Anders verhält sich aber die Sache bei Verwendung anhydridhaltiger Schwefelsäure.[1] Rauchende Schwefelsäure führt das Phenylglykokoll mit der gröfsten Leichtigkeit in Indigo oder vielmehr direkt in die Sulfosäure desselben über.

Ähnlich, wie wenn Alizarin mit rauchender Schwefelsäure oxydiert wird, findet auch hier eine Oxydation unter Entwickelung von schwefliger Säure statt, mit der aber zugleich eine Kondensation verbunden ist. Schon beim Behandeln von Phenylglykokoll mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte entwickelt sich schweflige Säure, indem die wahrscheinlich zunächst gebildete Sulfosäure des Indoxyls oder dessen Schwefelsäureester unter Bildung von Indigkarminsulfosäure oxydiert wird.

Am vorteilhaftesten verwendet man eine rauchende Säure von hohem Anhydridgehalt, weil in diesem Falle die Synthese mit besonderer Leichtigkeit vor sich geht. Wenn man z. B. das mit einem passenden Verdünnungsmittel, wie Sand u. s. w., fein verriebene Glykokoll in rauchende Schwefelsäure von 70 % Anhydridgehalt, welche die Eigenschaft besitzt, weit unter 0° abgekühlt, noch einige Zeit flüssig zu bleiben, bei —5° einträgt, so vollzieht sich bereits bei dieser Temperatur die Reaktion. Das Glykokoll geht sofort mit gelber Farbe in Lösung, die alsbald den intensiv blauvioletten Ton der Indigolösung annimmt, wenn man zur Entfernung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids mit Schwefelsäure von 66° B. verdünnt, wobei sich der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar macht.

Die besten Resultate erhält man bei folgender Art des Arbeitens. 1 Teil Phenylglykokoll wird mit der zwanzigfachen Menge Sand fein zerrieben, und bei gewöhnlicher Temperatur in die zwanzigfache Menge rauchender Schwefelsäure von 80 % Anhydridgehalt eingetragen und zwar derart, dafs die Temperatur des Reaktionsgemisches während des Prozefses 30° nicht wesentlich überschreitet. Wenn alles eingetragen ist, wird die gelbe Masse zur Entfernung des Anhydrids mit Schwefelsäure von 66° B. verdünnt, und die blaue Lösung auf Eis gegossen, der Sand abfiltriert, und aus der nunmehr grünblau gefärbten Lösung das Indigkarmin durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt. Der Farbstoff scheidet sich sofort in reinem Zustande aus.

Dafs zu ähnlichen Kondensationen auch gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure brauchbar sein kann, ergiebt sich daraus, dafs als MICHLER und PATTINSON[2] Dimethylanilin mit dem 3—4 fachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden auf 180—210° erhitzten, sich unter dauerndem Entweichen von schwefliger Säure Tetramethylbenzidin gebildet hatte.

$$2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2SO_4 = \begin{array}{l} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{array} + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Wie sehr aber bei empfindlichen Körpern der Erfolg der Reaktion von der Stärke der Schwefelsäure abhängt, ersehen wir aus den Mitteilungen TÖHLS.[3] Trägt man reines Thiophen in konzentrierte Schwefelsäure ein, und giefst,

---

[1] *D. R.-P.* 63218. — [2] *B.* 14. 2162. — [3] *B.* 27. 666.

sobald sich stark schweflige Säure entwickelt, in Wasser, so erhält man in ganz schlechter Ausbeute ein wenig Dithienyl.

$$2\,C_4H_4S + O = C_4H_3S{-}C_4H_3S + H_2O.$$

Setzt man der Schwefelsäure auch nur 5 % Wasser zu, so erhält man gar nichts mehr von diesem. Geht man aber zu rauchender Schwefelsäure über, so giebt schwach rauchende Säure die besten Ausbeuten. Dazu wurden 5 g reines Thiophen in ungefähr 50 ccm in Eiswasser stehende schwach rauchende Säure eingetragen. Sobald sich schweflige Säure entwickelte, wurde auch hier in Wasser gegossen, und nachherige Wasserdampfdestillation lieferte reichliches Dithienyl.

Silberacetat.

Im Silberacetat hat Tafel[1] ein sehr brauchbares Mittel zur Überführung von Piperidin- und Tetrahydrochinolinderivaten in die entsprechenden Pyridin- und Chinolinderivate aufgefunden. 2,5 g reines Piperidin wurden in 25 ccm 10prozentiger Essigsäure gelöst und mit 30 g Silberacetat in einer Röhre von Kaliglas 4 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure, an Stelle des Silberacetats ist ein grauer Silberschwamm vorhanden, und die Flüssigkeit ist braun gefärbt. Sie wird filtriert, das Silber mit wenig Wasser gewaschen, das Filtrat mit viel festem Kali versetzt und direkt destilliert. Es geht ein noch piperidinhaltiges Pyridin über. In gleicher Weise erhielt er Conyrin aus Coniin.

Silbernitrat.

Nach Bladin[2] wird Äthylidendicyanphenylhydrazin durch Silbernitrat (Eisenchlorid) leicht in Phenylmethylcyantriazol übergeführt.

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}N{-}N{=}CH{-}CH_3 \\ \qquad\;\; | \\ \;\; NC{-}C{=}NH \end{array} + O = \begin{array}{c} C_6H_5{-}N{-\!-\!-}N \\ \quad | \qquad \| \\ NC{-}C \qquad C{-}CH_3 \\ \quad \diagdown_{N}\diagup \end{array} + H_2O.$$

Wird es nämlich in Alkohollösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Silbernitratlösung versetzt und nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silbers mit Wasser versetzt, so fällt das Phenylmethylcyantriazol aus und kann durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol gereinigt werden.

Silberoxyd.

Nach Bamberger erhält man aus Nikotin Nikotyrin in allerdings sehr schlechter Ausbeute durch Oxydation mit Ferricyankalium. Blau[3] kam, nachdem auch ihm andere Mittel sehr schlechte Ausbeuten gaben, so zu etwas besseren Resultaten, dafs er je 40 g Nikotin mit dem aus 170 g (4 Mol.) Silbernitrat gefällten und ausgewaschenen feuchten Silberoxyd in 400 ccm

[1] *J. pr. Ch.* 2. 43. 250. und *B.* 24. 3067. — [2] *B.* 25. 185. — [3] *B.* 27. 2537.

Wasser suspendierte und im Wasserbad am Rückflufskühler erhitzte. Nach sechs Stunden zeigt sich Entwickelung von Kohlensäure, nach weiteren 10 bis 15 Stunden ist diese beendigt und auch alles Silberoxyd reduziert. Das Nikotyrin wird schliefslich durch Destillation im luftverdünnten Raume rein erhalten.

Weit mehr als durch das Oxyd allein werden aber Oxydationen mit ihm in Gegenwart von Alkali ausgeführt.

So berichtet Kiliani,[1] dafs die Einwirkung des Oxyds auf verdünntes Glycerin, selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 60°, nur sehr gering war. Dagegen erhielt er reichliche Mengen Glykolsäure, als er die Oxydation in alkalischer Lösung vornahm. Eine Lösung von 10 g Glycerin von 85 % in 200 ccm Wasser wurde mit 6 g Kalkhydrat vermischt, dann das aus 60 g Silbernitrat bereitete Silberoxyd zugegeben und diese Mischung im Wasserbade langsam auf 60° erwärmt, worauf nach 4 Stunden sämtliches Oxyd reduziert war. Nach dem Einleiten von Kohlensäure wurde vom gefällten Calciumkarbonat abfiltriert, und aus dem Filtrat von diesem krystallisierte nach dem Eindampfen glykolsaurer Kalk. Ausbeute 4,6 g an diesem, wonach dieses Verfahren ein sehr ausgiebiges für die Glykolsäuredarstellung ist.

Ammoniakalische Silberlösungen sind bekanntlich das beste Mittel zur Erkennung von Aldehyden, resp. zu ihrer Überführung in die entsprechenden Säuren, wobei das Silber metallisch abgeschieden wird. Nach Tollens[2] bereitet man eine solche Lösung am besten so: Man löst 1 Teil Silbernitrat in 10 Teilen Wasser und 1 Teil Ätznatron ebenfalls in 10 Teilen Wasser. Gleiche Gewichtsteile dieser Lösungen mischt man miteinander und fügt Ammoniak tropfenweise, bis das Silberoxyd gelöst ist, hinzu. Die Flüssigkeit ist in einer Stöpselflasche im Dunkeln aufzubewahren. Man hüte sich, jemals Silberlösung, Ammoniak und Natron ad libitum anzuwenden; auch lasse man nie eine solche Lösung verdunsten, da das sich bildende Knallsilber Ursache höchst gefährlicher Explosionen werden kann.

Wie Einhorn[3] mitteilt, haben sich der Ausarbeitung einer einigermafsen rationellen Methode zur Überführung des Dihydrobenzaldehyds in die zugehörige Säure mancherlei Schwierigkeiten in den Weg gestellt, was nicht zu verwundern ist. Galt es doch, eine Oxydationsmethode aufzufinden, bei welcher die beiden an den Dihydrobenzaldehyd $C_6H_5.H_2.CHO$ angelagerten Wasserstoffatome intakt bleiben und nur die Aldehyd- in die Carboxylgruppe übergeführt werden sollte. Das Verfahren, bei dem er schliefslich stehen blieb und das mindestens 30 % Ausbeute an Dihydrobenzoesäure $C_6H_5.H_2.COOH$ liefert, ist das folgende: 12 g Silbernitrat werden in einem Liter kalten Wassers gelöst und 20 g 25prozentige Natronlauge hinzugegeben. Durch Zusatz von ca. 52 ccm Ammoniak löst man das ausgefällte Silberoxyd bis auf einen ganz minimalen Rest auf und giebt jetzt zu dem Oxydationsgemisch 2 g Dihydrobenzaldehyd. Man läfst die Flüssigkeit nun 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, nach welcher Zeit sich ein prächtiger Silberspiegel gebildet hat, säuert alsdann mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure an, erwärmt, läfst wieder erkalten und extrahiert jetzt dreimal mit Äther. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels hinter-

[1] *B.* 25. 185. — [2] *B.* 15. 1830. — [3] *B.* 26. 454.

bleibt die mit Ätherdämpfen etwas flüchtige Dihydrobenzoesäure als gelbes Öl, welches bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, der gelegentlich noch Spuren Dihydrobenzaldehyd anhaften, zu deren Entfernung man die Säure in Soda auflöst und die alkalische Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Säuert man hierauf an, so fällt die Dihydrobenzoesäure zum Teil in Krystallen aus, die letzten Anteile werden durch Extraktion mit Äther isoliert. Besonders sei noch hervorgehoben, dafs die Ausbeuten an Dihydrosäure sich sehr verschlechtern, wenn man mehr als 2 g Aldehyd in einer Operation zu oxydieren versucht.

Silbersulfat.

Kann und Tafel[1] teilen mit, dafs zur Rückverwandlung von hydrierten in nicht hydrierte Indole weder Quecksilberacetat noch Silberacetat verwendbar sind. Beide Reagenzien wirken zwar sehr leicht auf Hydroindole ein, aber die Oxydation verläuft dabei nur zum kleinsten Teil in der gewünschten Richtung. Als einzig wirklich brauchbares Mittel haben sie die Destillation des betreffenden Hydroindols mit der berechneten Menge Silbersulfat herausgefunden.

Das Silbersulfat zersetzt sich dabei nach der Gleichung:

$$Ag_2SO_4 = Ag_2 + SO_2 + O_2,$$

sodafs also auf 2 Mol. der Base nur 1 Mol. Silbersulfat notwendig ist. Zur Oxydation von Dihydromethylketol $C_9H_{11}N$ wurden 5 g der Base mit 6,5 g Silbersulfat und so viel trockenem Kieselgur (ca. 2 g) verrieben, dafs eine pulverige Masse entstand. Diese wurde in einem Fraktionskölbchen über freier Flamme erhitzt, wobei unter ziemlich heftiger Reaktion neben schwefliger Säure und Wasser ein rasch krystallinisch erstarrendes Öl destilliert, während Silber neben teerigen Substanzen zurückblieb. Dieses Öl erwies sich sodann als Methylketol C_9H_9N. Die Ausbeute bei diesem Verfahren pflegt 50 % zu betragen.

Silbersuperoxyd.

Silbersuperoxyd[2] mag ebenfalls ein brauchbares Oxydationsmittel sein. Man erhält es durch Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silberoxyd oder auf elektrochemischem Wege aus Silbernitrat, wobei es sich in der Salpetersäure zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löst, die sehr energisch oxydierend wirkt.

Stickstofftetroxyd.

Nach Cohen[3] lassen sich aromatische Aldehyde aus den entsprechenden Alkoholen mittels Stickstofftetroxyds gewinnen. Letzteres kann gasförmig, flüssig oder in Chloroform gelöst zur Anwendung kommen. Zur Darstellung z. B. von o-Nitrobenzaldehyd wird 1 Mol. Stickstofftetroxyd in der 5 bis 10fachen Menge Chloroform gelöst und die Lösung mit 1 Mol. o-Nitrobenzyl-

---

[1] *B.* 27. 826. — [2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 12. 180.
[3] *Franz. Brev.* 268 902.

alkohol vermischt, worauf sich die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht.

Sollte diese Oxydation auch bei anderen Alkoholen so leicht vor sich gehen wie hier angegeben ist so wird sie sicher viel Anwendung finden, denn an Leichtigkeit der Ausführung würde sie alle übrigen für den Zweck bekannten Methoden übertreffen. Dafs der speziell genannte Aldehyd Ausgangsmaterial für die französische Indigosynthese, ist bereits öfters erwähnt.

Sulfomonopersäure.

Im Jahre 1898[1] gab die Badische Anilin- und Sodafabrik bekannt, dafs man aus Persulfaten ein Oxydationsmittel herzustellen vermag, welches sich wesentlich von allen bis dahin bekannt gewordenen Mitteln dadurch unterscheidet, dafs es imstande ist, die Amidogruppe primärer aromatischer Monamine nicht wie das Persulfat durch Hydroxyl zu ersetzen, sondern direkt zur Nitrosogruppe und weiter zur Nitrogruppe zu oxydieren. So entsteht mit seiner Hilfe aus Anilin in wässeriger, kalter und neutraler Lösung fast momentan und glatt Nitrosobenzol. Dieses neue Oxydationsmittel ist also ein Umwandlungsprodukt der in den Persulfaten enthaltenen Überschwefelsäure.

Zu diesem Resultate führte die Beobachtung, dafs beim Versuch, aus Persulfaten die darin enthaltene Säure durch eine stärkere Mineralsäure, wie Schwefel- oder Salpetersäure, in Freiheit zu setzen, bei gewissen Konzentrationen der Mineralsäure eine bis dahin nicht beobachtete Umwandlung eintritt.

Natur und Zusammensetzung der sich hierbei bildenden Substanz ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, heifst es weiter. Von der in den Persulfaten enthaltenen Säure unterscheidet sie sich aufser durch die höchst charakteristische Nitrosobenzolreaktion auch durch eine relativ gröfsere Beständigkeit in saurer und geringere Beständigkeit in neutraler oder alkalischer Lösung, durch ihre Unfähigkeit, ein schwer lösliches Kaliumsalz zu bilden, sowie dafs ihr die charakteristische Reaktion der Persulfate fehlt, nämlich in neutraler Lösung aus Anilin ein orangebraunes unlösliches Oxydationsprodukt zu erzeugen, dessen gelbe salzsaure Lösung beim Erhitzen in ein bleibendes Violett umschlägt. Im übrigen teilt sie mit den Persulfaten die leichte Zersetzlichkeit, namentlich in der Wärme, und die gewöhnlichen Oxydationswirkungen, Freimachen von Chlor, Brom, Jod aus den entsprechenden Haloidsalzen u. s. w.

Was die Darstellung des neuen Oxydationsmittels aus den Persulfaten betrifft, so bedient man sich hierzu wohl am besten der Schwefelsäure. Je nach ihrer Menge und Konzentration und der Zeitdauer der Einwirkung verläuft die Darstellung mehr oder minder schnell und vollständig. Wendet man gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure in solcher Menge an, dafs das Persulfat sich vollständig darin löst, so ist die Umwandlung schon binnen wenigen Minuten nahezu vollständig, während sie bei Anwendung einer Säure von 1,5 spez. Gew. etwa 3 Stunden erfordert und mit einer Säure von 1,25 spez. Gew. selbst nach 24 Stunden noch sehr unvollständig ist. Die Anwendung von verdünnter Säure empfiehlt sich indessen nicht wegen der

---

[1] *D. R.-P.* 105857.

mit der Verzögerung der Reaktion stets verbundenen allmählich eintretenden Zersetzung, die sich durch die fortschreitende Bildung von Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnet.

Man trägt deshalb in 20 Gewichtsteile gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure 18 Gewichtsteile gepulvertes Kaliumpersulfat nach und nach unter Umrühren und Vermeidung einer Temperaturerhöhung im Laufe einer Stunde ein. Die Mischung wird erforderlichenfalls noch weiter gerührt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Eiswasser und Neutralisieren mit Natriumkarbonat beim Vermischen mit wässeriger Anilinlösung aufser dem sofort sich bildenden und durch Aufkochen leicht zu verflüchtigenden Nitrosobenzol keine erhebliche Menge des von etwa noch unverändertem Persulfat herrührenden orangebraunen Oxydationsproduktes mehr giebt. Handelt es sich um eine Verwendung dieses so entstandenen neuen Oxydationsmittels in neutraler Lösung, wie z. B. zum Zweck der Darstellung von Nitrosobenzol aus Anilin, so wird die resultierende Mischung in 80 bis 100 Teilen Eiswasser gelöst und mit gepulvertem Natriumkarbonat entweder vor oder nach dem Zusatz der zu oxydierenden Substanz neutralisiert. Ein Überschufs von Alkali bewirkt eine überaus schnelle Zersetzung.

Fernere Angaben über das neue Oxydationsmittel finden sich noch in zwei weiteren Patenten,[1] in derem zweiten mitgeteilt wird, dafs dies Mittel sich auch bei der Elektrolyse von Schwefelsäure bildet, wenn man diese in bestimmt vorgeschriebener Weise ausführt.

Die Aufklärung der Konstitution des geheimnisvollen Oxydationsmittels brachten die glänzenden Untersuchungen von Baeyer und Villiger, die wir bereits beim Kaliumpersulfat erwähnt haben.

Die neue Säure hat die Formel $SO_2<^{OH}_{O-OH}$, ist also ein Superoxyd, wie das Wasserstoffsuperoxyd HO—OH ein solches ist. Baeyer und Villiger haben in ihrer Arbeit auch die Nomenklatur der Superoxyde[2] festgelegt, und dieser zufolge heifst das Wasserstoffsuperoxyd jetzt Hydroperoxyd und die neue Säure Sulfomonopersäure. Im Verlaufe der Arbeit sagen sie, dafs sie bei der weiteren Beschäftigung mit dem „Caroschen Reagens" gefunden haben, dafs das wirksame Prinzip desselben nichts anderes ist als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd, da man eine ähnlich wirkende Flüssigkeit erhält, wenn man konzentrierte Schwefelsäure zu einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd giefst, oder in dieselbe Natrium- oder Bariumsuperoxyd einträgt.

Die Darstellung des Reagens kann daher auch so erfolgen, dafs Wasserstoffsuperoxyd, etwa 5% H_2O_2 enthaltend, unter guter Kühlung mit dem fünffachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird. Es entspricht dies Verhältnis der Bildung des ersten Hydrates der Schwefelsäure, in der That verhält sich dieses Gemisch auch ähnlich, wie das flüssige Reagens, von dem wir beim Kaliumpersulfat hörten, d. h. wie ein Gemisch von Kaliumpersulfat und Schwefelsäure mit einem Molekül Wasser.

Mit Wasser verdünnt, fällt das neue Reagens aus Jodkaliumlösung sofort Jod als schwarzes Pulver, vorausgesetzt, dafs genügend viel Reagens vorhanden ist, während ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd mit verdünnter

---

[1] *D. R.-P.* 110249 u. 110575. — [2] *B.* 33. 2480.

Schwefelsäure dies nie thut. Verdünnt und mit Soda nahezu neutralisiert, giebt das Reagens mit Anilinwasser Nitrosobenzol.

Mit Hilfe der Sulfomonopersäure haben sie nun Superoxyde aller Art herzustellen vermocht. Und weiter gelang es ihnen mit Wasserstoffsuperoxyd allein (siehe dort) zum Diäthylperoxyd zu kommen.

Zur Darstellung von Acetonsuperoxyd werden 3 ccm gewöhnliches medizinales Wasserstoffsuperoxyd unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. 1 ccm dieser Mischung, mit Eis abgekühlt, giebt auf Zusatz eines Tropfens Aceton sofort einen krystallinischen Niederschlag von Acetonsuperoxyd. Gegenwart von Alkohol verlangsamt die Reaktion, verhindert sie aber nicht. Dieses Acetonsuperoxyd ist von dem, welches Wolffenstein mittels Wasserstoffsuperoxyd (siehe dort) und Salzsäure erhalten hat, verschieden.[1] Auf dem gleichen Wege haben sie auch Diäthyl- und Dipropylketon u. s. w. in ihre Superoxyde übergeführt. Im allgemeinen erhält man aus Ketonen 3 Klassen von Substanzen, einfache Superoxyde, polymerisierte Superoxyde und Laktone.

Hinsichtlich des Verhaltens von Aldehyden fanden sie,[2] dafs sich diese dem Wasserstoffsuperoxyd und der Sulfomonopersäure gegenüber ähnlich wie Ketone verhalten. Wasserstoffsuperoxyd zeigt, was schon bekannt war, keine besondere Neigung, Aldehyde zu oxydieren, Sulfomonopersäure giebt mit Aldehyden (und Ketonen) je nach den Bedingungen Superoxyde oder Oxydationsprodukte.

Superoxyde des Acetaldehyds erhält man, wenn man 1 g reines zehnprozentiges Wasserstoffsuperoxyd mit 2 g Schwefelsäurehydrat mischt und bei 0^0 0,1 g Acetaldehyd zusetzt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich bald eine ölige Verbindung ab; erwärmt man jetzt, bis sich reichlich Dämpfe von Aldehyd entwickeln und kühlt dann rasch mit Eis, so verwandelt sich das Öl in eine Krystallmasse, welche sehr flüchtig ist, unter 100^0 schmilzt und beim Schlagen oder Erhitzen sehr heftig explodiert. Wahrscheinlich ist die ölige Substanz ein Diacetaldehydperoxydhydrat, die Krystalle ein Diacetaldehyddiperoxyd.

Zum Dibenzaldiperoxyd kommt man, wenn man 50 g Wasserstoffsuperoxyd von 2,6 $^0/_0$ mit 50 g Alkohol und 200 g Schwefelsäurehydrat mischt und unter Kühlung mit Eiswasser 7,5 g Benzaldehyd mit einem Male zugiebt. Die Flüssigkeit trübt sich beim Umschütteln milchig, wird aber nach einiger Zeit

$$2\,C_6H_5-CHO + 2\,H_2O_2 = C_6H_5-CH{<}\begin{matrix}O-O\\O-O\end{matrix}{>}CH-C_6H_5 + 2\,H_2O$$

unter Abscheidung eines Krystallpulvers wieder klar. Die Substanz wurde nach dem Abfiltrieren durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol und Fällen der Chloroformlösung mit Methylalkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug 40 $^0/_0$ des angewendeten Benzaldehyds. Die Substanz ist in warmem Chloroform, Essigester, Eisessig u. s. w. ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in Prismen oder Nadeln ab. In Alkohol und Ligroïn sehr schwer, etwas leichter in Äther löslich, dagegen unlöslich in Wasser.

Nef[3] hatte früher durch Zusammenbringen von Benzaldehyd mit reinem

---

[1] *B.* 33. 859. — [2] *B.* 33. 2481.
[3] *Ann.* 298. 292.

Wasserstoffsuperoxyd eine Substanz dargestellt, die sich aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Hydroperoxyd bildet,

$$2\,C_6H_5-CHO + H_2O_2 = C_6H_5-CH{<}{\overset{O\text{———}O}{\underset{OH\quad HO}{}}}{>}CH-C_6H_5,$$

der jetzt der Name Dibenzalperoxydhydrat zukommt.

Wasserstoffsuperoxyd.

Wasserstoffsuperoxyd ist von BAEYER und VILLIGER Hydroperoxyd genannt worden, wie wir von den vorangehenden Mitteilungen über die Sulfomonopersäure wissen. Schon dort wurde erwähnt, dafs viele Superoxyde aufser mit dieser Säure auch mit Hydroperoxyd allein zu erhalten sind. Bringen wir hier zuerst zwei Beispiele für seine Oxydationswirkung auf diesem Gebiete, die sich in Gegenwart von Alkali vollzieht.

Zur Darstellung von Diäthylperoxyd $C_4H_{10}O_2$ wurden 210 g Diäthylsulfat[1] mit 250 g Hydroperoxyd von etwa 12 Gewichtsprozent auf der Maschine geschüttelt und portionenweise 360 g 50prozentige Kalilauge zugesetzt, mit der Vorsicht, dafs die Temperatur 20° nicht übersteigt. Da sich bei dem Schütteln Sauerstoff entwickelt, bedient man sich zweckmäfsig einer seitlich tubulierten Flasche, die in dem nach oben gerichteten Tubus ein weites Glasrohr trägt. Die Operation ist beendigt, wenn sich kein Hydroperoxyd mehr nachweisen läfst, was nach 11 Stunden der Fall war. Das Produkt wurde darauf unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und der fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei 55—75° übergehende Fraktion enthält das Diäthylperoxyd; zwischen 75° und dem Siedepunkt des Wassers geht Alkohol, etwas unzersetztes Diäthylsulfat und Äthylhydroperoxyd zugleich mit Wasserdämpfen über.

Die zwischen 55 und 75° siedende Fraktion wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Natronlauge von Alkohol und Äthylhydroperoxyd befreit und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Die 32,5 g betragende Flüssigkeit wurde darauf einer mehrmaligen Fraktionierung unterworfen. Etwa $^2/_3$ gingen bei 63—64° unter 710 mm Druck über. Der Vorlauf ging bei 58 bis 63° über und enthielt wahrscheinlich Spuren von Äther, der Nachlauf bei 64—67°. Da beide Portionen, deren Gewicht nahezu gleich war, sich ganz gleich verhielten, ist anzunehmen, dafs sie im wesentlichen auch aus Diäthylperoxyd bestehen, sodafs die Ausbeute ungefähr 50 % der Theorie beträgt.

PECHMANN und VANINO[2] haben zur Darstellung von Benzoylsuperoxyd 100 ccm käuflicher, ca. 10prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung unter Kühlung so lange mit der nötigen Menge Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, bis sich der entstehende farblose krystallinische Niederschlag nicht mehr vermehrte und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das Superoxyd wurde aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 103,5°. Ausbeute gegen 70 % der Theorie. Ebenso verhält sich Phtalylchlorid.

---

[1] *B.* 33. 3388. — [2] *B.* 27. 1511.

Das Wasserstoffsuperoxyd ist auch sonst ein sehr brauchbares Oxydationsmittel, mit dem sich viele Oxydationen quantitativ durchführen lassen. Wie es in Schwefelsäure von gewisser Konzentration gelöst zur Entstehung der Sulfomonopersäure führt, haben wir bei dieser kennen gelernt. Wenn sich mit ihm zu oxydierende Stoffe nicht mit ihm mischen lassen, kann man nur bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels Erfolge erwarten, was also wieder ganz dem allgemein giltigen Gesetz entspricht (siehe Seite 135).

Als seine Einwirkung begünstigende Überträger erweisen sich Platinschwamm und Eisensalze. Einen etwaigen Überschufs an Wasserstoffsuperoxyd zerstört man wohl am besten durch Zugabe von frisch gefälltem Mangansuperoxydhydrat.

Die bereits in der Einleitung dieses Abschnittes erwähnte Oxydation der o-Nitrophenylbrenztraubensäure hat REISSERT[1] so ausgeführt, dafs er die Säure in der 20fachen Menge verdünnter Natronlauge löste, und so lange Wasserstoffsuperoxyd in kleinen Portionen zusetzte, bis die rote Lösung entfärbt war. Der Verlauf der Reaktion entspricht der Gleichung

$$C_6H_5{<}^{CH_2-CO-COOH}_{NO_2} + H_2O_2 = C_6H_5{<}^{CH_2-COOH}_{NO_2} + CO_2 + H_2O.$$

Somit wird hier die Ketongruppe aus der längeren Seitenkette einfach durch die Oxydation in Form von CO_2 herausgenommen und die Reste der Kette treten aneinander, eine gewifs merkwürdige Oxydationswirkung, zumal sie quantitativ verläuft. Säuert man nämlich an, und äthert aus, so erhält man 92 % der Theorie an Nitrophenylessigsäure.

Höchst merkwürdig kann die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf ringförmige völlig hydrierte Körper verlaufen, wobei die zugesetzte Menge von gröfstem Einflufs ist. Als WOLFFENSTEIN[2] Piperidin mit der doppelten Menge 3prozentigen Wasserstoffsuperoxyds versetzte, nahm das Gemenge erst neutrale, dann stark saure Reaktion an und verlor den Piperidingeruch völlig. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab die Bildung von Glutarsäure und Glutarimid.

Piperidin	Glutarsäure	Glutarimid
CH_2	CH_2	CH_2
H_2C — CH_2	H_2C — CH_2	H_2C — CH_2
H_2C — CH_2	HOOC — COOH	OC — CO
NH		NH

Die Bildung der Glutarsäure aus dem Piperidin dokumentiert sich durch die Aufsprengung des Piperidinringes, der Losreifsung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak und der Überführung zweier CH_2-Gruppen in die COOH-Gruppen, als eine ziemlich energische Reaktion und daher strebte er auch die Isolierung der wahrscheinlich intermediär entstandenen Reaktionsprodukte an.

Zu diesem Zwecke wurde Piperidin mit einer Menge Wasserstoffsuper-

---

[1] *B.* 30. 1043. — [2] *B.* 25. 2777.

oxyd versetzt, die nur genügte, ein Atom Sauerstoff in das Piperidinmolekül einzuführen. Nach 24stündiger Einwirkung war die sogar von Wärmeentwickelung begleitete Reaktion zu Ende und das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Der Geruch nach Piperidin war fast verschwunden; die Reaktion der Lösung indessen noch schwach basisch. Das so erhaltene Reaktionsprodukt zeigte nun die überraschende Eigenschaft stark reduzierend zu wirken; doppelt überraschend, da weder das Piperidin diese Eigenschaft besitzt und durch das zugesetzte oxydierende Wasserstoffsuperoxyd aus dem Piperidin nur durch einen tiefergehenden Eingriff eine Verbindung mit solcher Eigenschaft entstanden sein konnte. Die reduzierende Verbindung erwies sich mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie wurde vom mitübergegangenen Piperidin so getrennt, dafs die salzsauren Salze in absolut alkoholischer Lösung mit Platinchlorid versetzt wurden, welches nur das Piperidinchlorhydrat fällt. Die weitere Untersuchung lehrte dann, dafs der Ring aufgespalten und aus dem Piperidin Amidovaleraldehyd erhalten worden war.

Piperidin: Ring aus CH_2 (oben), H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, NH (unten)

Amidovaleraldehyd: CH_2 (oben), H_2C, CH_2, H_2C, CHO, NH_2 (unten; Ring offen) oder $CH_2{<}^{NH_2}_{CH_2}-CH_2-CH_2-CHO$.

Piperidin   Amidovaleraldehyd

Ausbeute an Aldehyd etwa 40 %.

Als er das Coniin $C_8H_{17}N$, welches Propylpiperidin ist,

Ring aus CH_2 (oben), H_2C, CH_2, H_2C, $CH-C_3H_7$, NH (unten)

in gleicher Weise mit 1 Atom Sauerstoff behandeln wollte, war die Einwirkung ganz ungenügend, weil das Coniin in der Wasserstoffsuperoxydlösung kaum löslich ist.[1] Er suchte deshalb nach einem Lösungsmittel für Coniin in verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung, welches aufserdem gegen die Oxydationswirkung der letzteren beständig sein mufste. Allen diesen Anforderungen entsprach das Aceton, welches nur von starkem Wasserstoffsuperoxyd angegriffen wird.

Es wurden z. B. 30,5 g Coniin in 405 Wasser und 270 g Aceton gelöst und mit 305 g 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Man erhält so eine klare Lösung, in der das Wasserstoffsuperoxyd mit etwa einprozentiger Stärke zur Wirkung kommt. Dieses obige Mengenverhältnis wurde auch bei der ferneren Verarbeitung von ca. 150 g Coniin auf den Amidoaldehyd beibehalten. Nach ca. 8 Tagen, besonders bei Zusatz von etwas Platinschwamm, war das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht und der Geruch

---

[1] *B.* 28. 1459.

nach Coniin fast ganz verschwunden. Auch hier hatte sich nunmehr, und zwar in einer Ausbeute von 16 %, der α-Propyl-δ-amidovaleraldehyd gebildet

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_3H_7}{H_2N}\!>\!CH-CH_2-CH_2-CH_2-CHO.$$

Im Anschlufs an den Platinschwamm wollen wir das Eisen als Überträger kennen lernen.

Von der Bromoxydation her ist uns bekannt, dafs Ruff[1] glukonsaures Calcium mittels Brom und Bleikarbonat zu Arabinose oxydierte. Er konnte den gleichen Erfolg auch mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisenacetat als Überträger erreichen. Dazu verwendete er statt Brom und Bleikarbonat auf 30 g glukonsaures Calcium 270 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 1,19 % Sauerstoffgehalt und 6 g, 5 % Eisen enthaltende basische Ferriacetatlösung. Liefs er das Oxydationsgemisch 3 Tage bei ca. 38° stehen, so fiel der gröfste Teil des Eisens von selbst aus, und man hat vor der weiteren Verarbeitung der Lösung nur nötig, durch frisch bereitetes Mangansuperoxydhydrat den Überschufs an Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören, was in wenigen Stunden geschehen ist, um die Lösung sofort, wie nach der Bromoxydation, weiter verarbeiten zu können. Die Ausbeute betrug bei dieser Art der Oxydation ca. 6 g rohes Arabinoseoxim.

Auf manche Körperklassen wirkt es in typischer Weise ein. So folgt aus den Untersuchungen Radziszewskis,[2] dafs die Nitrile von ihm in Amide unter Entwickelung molekularen Sauerstoffs

$$CH_3CN + 2H_2O_2 = CH_3.CONH_2 + O_2 + H_2O$$

verwandelt werden. Die Einwirkung erfolgt hier besonders leicht in alkalischer Lösung und bei einer Temperatur von etwa 40°. Wenn man z. B. zu Wasserstoffsuperoxyd Benzonitril und etwas Kalilauge fügt, so verwandelt sich bei heftigem Schütteln nach einigen Minuten die ganze Masse des Nitrils quantitativ in Benzamid. Selbst Cyangas geht durch 3prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung und Zufügen eines Tropfens Kalilauge quantitativ in Oxamid über.

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 2H_2O_2 = \begin{matrix} CO-NH_2 \\ | \\ CO-NH_2 \end{matrix} + O_2.$$

Ehrlich[3] erhielt beim Behandeln von Nitrosoresorcin mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge Nitroresorcin.

Hektor hat mit Wasserstoffsuperoxyd Phenylthioharnstoff folgendermafsen oxydiert: 5 g dieses Materials wurden in kochendem 50prozentigem Alkohol gelöst, einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und dann 40 bis 50 g 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung in mehreren Portionen allmählich in die Flüssigkeit eingetragen. Die Lösung trübt sich durch ausgeschiedenen Schwefel, von welchem abfiltriert wird. Das noch warme Filtrat wird mit Alkali neutralisiert, worauf sich quantitativ das Dianilidodiazothiol ausscheidet

[1] *B.* 31. 1574. — [2] *B.* 18. 355. — [3] *M. Ch.* 8. 426.

$$C_6H_5NH.C(=N).S\boxed{H\ \ HS}C(=N).NHC_6H_5 \ (\boxed{H\ \ H}) + 2H_2O_2 = C_6H_5NH.C\underset{N-N}{\overset{S}{\frown}}C.NHC_6H_5 + 4H_2O + S.$$

In Rücksicht auf die grofse Schwierigkeit, Benzol direkt zu Phenol zu oxydieren, ist von theoretischem Interesse, dafs LEEDS[1] Benzol durch 60stündiges Kochen mit 1,2prozentigem Wasserstoffsuperoxyd teilweise in Phenol überführte

$$C_6H_6 + H_2O_2 = C_6H_5OH + H_2O.$$

(Bei der Gelegenheit sei auf die erstaunliche oxydierende Kraft des Tierkörpers hingewiesen, der diese im Laboratorium kaum durchführbare Oxydation mit Leichtigkeit leistet. Den ersten direkten Übergang von Benzol in Phenol haben nämlich SCHULTZEN und NAUNYN[2] bei Fütterung von Hunden mit Benzol beobachtet, indem sie nach dessen Eingabe aus dem Harn dieser Tiere Phenol abzuscheiden vermochten.)

Zinkpermanganat.

GUARESCHI[3] hat 150 g Thioaldehyd in Portionen von 25—50 g in 400 ccm Wasser suspendiert und mit 450 g Zinkpermanganat in 6 Litern Wasser oxydiert. Die komplizierten Resultate wichen von den mit Kaliumpermanganat erhaltenen ab.

Wie wir sehen, haben aufser Kaliumpermanganat bisher also auch Bariumpermanganat und Zinkpermanganat Verwendung gefunden. Vielleicht wäre ein weiteres Studium der Permanganate als Oxydationsmittel nicht unlohnend. Wie Natriumpyrochromat dem Kaliumpyrochromat, Silicowolframsäure der Phosphorwolframsäure vorzuziehen ist, mögen auch in manchen Fällen andere Salze der Übermangansäure Vorzüge von ihrem Kaliumsalz haben.

Zinnchlorid.

Das Zinnchlorid haben POIRRIER und CHAPPAT[4] zur Oxydation des Methylanilins verwendet. Sie gaben zu 1 Teil desselben allmählich 6 Teile einer konzentrierten Lösung des letzteren und erhitzten so lange, bis die Masse dick wurde. Das Zinn fällten sie durch Alkali, und der Farbstoff wurde durch Aussalzen abgeschieden.

Im vorangehenden finden wir die Darstellung folgender Oxydationsprodukte beschrieben.

---

[1] *B.* 14. 977.
[2] *Reicherts und Dubois-Reymonds Archiv* 1870, 406, und *P. Ar.* 12. 294.
[3] *Ann.* 222. 305. — [4] *Franz. Brev.* 71970.

Reduzieren.

Als reduzierende Mittel sind etwa folgende verwendet worden:

Alkoholische Kalilauge, Aluminium, Ameisensäure, Ammoniumsulfid, Arsenige Säure.
Blei.
Chromoxydul.
Eisen, Eisenacetat, Eisensulfat, Eisenoxalatkalium.
Formaldehyd.
Hydroxylamin.
Jodphosphor, Jodwasserstoffsäure.
Kupfer.
Lävulinsäure.
Magnesium.
Natrium, Natriumamalgam, Natriumbisulfit, Natriumhydrosulfit, Natriummethylat, Natriumsulfid.
Palladiumwasserstoff, Phenylhydrazin, Phosphor, Phosphorige Säure, Phosphorpentasulfid, Phosphortrisulfid.
Schwefel, Schwefelsesquioxyd, Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure.
Traubenzucker.
Zink, Zinkamalgam, Zinkstaub, Zinn, Zinnchlorür.

Auch hinsichtlich der Reduktion gilt die schon bei der Oxydation gemachte Bemerkung, dafs ihr Ersatz durch geeignete Umsetzungen in manchen Fällen zu besseren Resultaten führen kann, als die beste Methode ihrer Ausführung.

Alkoholische Kalilauge.

Die Wirkung der Alkohole als Reduktionsmittel beruht auf ihrem Übergang in den zugehörigen Aldehyd, wodurch 2 Wasserstoffatome disponibel werden. Die Wirkungsweise des Äthylalkohols wird danach durch folgende Gleichung versinnbildlicht.

$$CH_3{-}CH_2.OH = CH_3{-}CHO + H_2{=}.$$

Reine Alkohole wirken nur bei sehr hoher Temperatur in diesem Sinne; praktisch brauchbare Reduktionsmittel sind sie erst in Gegenwart von Kalilauge (weit weniger gut Natronlauge, siehe weiterhin).

Sehr starke methyl- oder äthylalkoholische Kalilauge erhält man am leichtesten durch Vermischen höchst konzentrierter wässeriger Lauge mit dem Alkohol.

Über die Reduktionswirkungen der Alkohole an sich sind wir durch KERP[1] unterrichtet.

Erhitzt man 1 g Benzophenon mit 5 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf mindestens 300—320° und destilliert nach beendeter Reaktion den Alkohol ab, so lassen sich im Destillat grofse Mengen von Acetaldehyd nachweisen, während der Rückstand sich als Benzhydrol

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO + H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH.OH$$

darstellt, welches schon nach einmaligem Umkrystallisieren rein ist. Auf gleich glatte Weise läfst sich das Diphenylenketon in Fluorenalkohol überführen.

Bei der Einwirkung von Amylalkohol auf Benzophenon unter den gleichen Bedingungen konnte in den Teilen des Destillats, welche bei 90—100° übergingen, Valeraldehyd mit aller Schärfe nachgewiesen werden, während Methylalkohol auf diese Weise keinen Formaldehyd lieferte.

Benzaldehyd wird unter diesen Bedingungen nicht zu Benzylalkohol reduziert. Ebenso entsteht beim Erhitzen des Alkohols für sich auf 340° kein Aldehyd.

Die Methode könnte also in Ausnahmefällen als Mittel für die Überführung eines Ketons in den zugehörigen Alkohol in Betracht kommen.

LOBRY DE BRUYN[2] hat festgestellt (siehe Seite 146), dafs methylalkoholische Lösungen von Natriummethylat sich monatelang in Gefäfsen mit Glasstopfen unverändert halten, sich auch an der Luft nicht färben, während äthylalkoholische Lösungen sich bald an der Luft dunkel färben, und hat im Anschlufs daran nachgewiesen, dafs das entsprechende bei der Reduktion aromatischer Nitrokörper durch Alkoholate zu beobachten ist, wie wir im folgenden sehen.

ZININ[3] hat Nitrobenzol durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zuerst zu Azoxybenzol

$$C_6H_5NO_2 + C_6H_5NO_2 + H_6 = C_6H_5N\text{—}NC_6H_5 \text{ (N—O—N)} + 3H_2O$$

reduziert. Später hat MICHLER[4] gezeigt, dafs man beim Erhitzen von m-Dinitrobenzol mit äthylalkoholischem Natron nur harzartige Produkte erhält, während nach KLINGER und PITSCHKE[5] methylalkoholiches Natron denselben Körper in der erwarteten Weise in Dinitroazoxybenzol umwandelt,

---

[1] *B.* 28. 1476. — [2] *B.* 26. 269. — [3] *J. pr. Ch.* 1. 36. 93. — [4] *B.* 7. 423.
[5] *B.* 18. 5251.

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + H_6 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \overset{O}{\frown} N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 3 H_2O.$$

aber erst nach 48 stündigem Kochen. Dadurch, dafs LOBRY die Art des Einwirkens des Äthylats alsdann etwas modifizierte, um der Umsetzung in harzartige Produkte vorzubeugen, konnte er nun an dem m-Dinitrobenzol in eklatantester Weise die Verschiedenheit im Reduktionsvermögen der beiden Alkohole zeigen. Er hat nämlich den Nitrokörper nicht mit äthylalkoholischem Natron gekocht, sondern zu seiner auf 55° erwärmten alkoholischen Lösung, welche 100 g auf 1,5 Liter Alkohol von 96% enthielt, eine sehr konzentrierte, wässerige Lösung von 40 g Ätznatron von 55° gefügt und den Kolben sich selbst überlassen. Die Temperatur steigt erst ein wenig, dann fällt sie in 20 Minuten bis 54,5° und bleibt diese Temperatur während ungefähr einer Stunde bestehen, ein sicherer Beweis, dafs eine Reaktion stattfindet.

Das Reaktionsprodukt ist ziemlich reines Dinitroazoxybenzol. Unter den gleichen Umständen wirkt nun methylalkoholisches Natron nicht in mefsbarer Weise ein; solches ist begreiflich gegenüber der Wahrnehmung von KLINGER und PITSCHKE, dafs man 48 Stunden kochen mufs, ehe die Reduktion vollständig ist. Von WILLGERODT war schon vorher darauf hingewiesen worden, dafs methylalkoholisches Kali auf p-Chlor- und -Bromnitrobenzol weniger stark reduzierend einwirkt als äthylalkoholisches Kali. Auch LOBRY hatte diese Verschiedenheit im Verhalten der zwei Alkohole öfters in jenen Fällen beobachtet, wo durch direkte Substitution die Oxymethyl- und Oxyäthylgruppe in Nitrokörper eingeführt worden ist. Da nun Lösungen von Kali in Alkoholen stärker reduzieren als solche von Natron, so ist es einleuchtend, dafs, wenn man in die Nitrogruppe enthaltende Körper Oxyalkyl durch Substitution einzuführen wünscht, d. h. also, wenn man derartige Körper esterifizieren will, man sich vorzugsweise des methylalkoholischen Natrons bedienen mufs; handelt es sich jedoch anderseits darum, die Nitrogruppe zu reduzieren, so ist es angezeigt, äthylalkoholisches Kali zu verwenden.

Erhitzt man nach BERTHELOT[1] Japankampfer $C_{10}H_{16}O$ (einen Ketonkampfer) mit alkoholischer Kalilauge auf 180°, so geht er in Borneokampfer $C_{10}H_{17}.OH$ den zugehörigen Alkohol über. (Doch erreicht man diese Reduktion weit bequemer durch Natrium[2] in alkoholischer Lösung.)

Alkoholische Kalilauge dient fast nur zur Gewinnung von Azoxykörpern aus Nitroverbindungen. Sie ist aber durchaus nicht etwa das einzig brauchbare Mittel, wie wir bei der arsenigen Säure sehen werden.

Die praktische Ausführung der schon erwähnten Reduktion des Nitrobenzols gestaltet sich etwa folgender Art.

Man löst 1 Teil Nitrobenzol in 5—6 Teilen starkem Alkohol, erwärmt mit 1 Teil festem Ätznatron und kocht schliefslich einige Zeit. Hierauf destilliert man den Alkohol ab, bis die hinterbleibende Flüssigkeit sich in

---

[1] *Ann. Ch. Ph.* 356. 78. — [2] *Ann.* 230. 225.

zwei Schichten trennt. Die obere braune Schicht wird so lange mit Wasser gewaschen, bis sie krystallinisch erstarrt, und aus ihr erhält man durch Umkrystallisieren quantitativ reines Azoxybenzol. Die Ausbeute[1] kann bis 40 % vom Nitrobenzol betragen.

Buchka und Schachtbeck[2] verwendeten Methylalkohol. Zur Darstellung des Metaazoxytoluols wurden von ihnen 10 g Metanitrotoluol mit einer Lösung von 10 g Ätznatron in 90 g Methylalkohol ungefähr 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Der Alkohol ward sodann abdestilliert und unverändertes Nitrotuluol mit Wasserdampf übergetrieben. Das hinterbleibende Öl wurde darauf mit Äther ausgeschüttelt, und dessen Rückstand erstarrte nach dem Verdunsten krystallinisch.

Dem Natriummethylat ist ein besonderer Abschnitt gewidmet, siehe deshalb auch dort.

Aluminium und Aluminiumamalgam.

Aluminium ist von Curtius und Jay[3] versuchsweise an Stelle von Zink gebraucht worden, ohne dafs sich ein besonderer Vorzug desselben gezeigt hätte.

Ganz anders liegen jedoch die Verhältnisse hinsichtlich des Aluminiumamalgams. Die Kenntnis dieses Reduktionsmittels, welches in elegantester Weise zu Hydroxylaminabkömmlingen aus Nitroverbindungen und zu sekundären Alkoholen aus Ketonen führt, verdanken wir Wislicenus und Kaufmann.[4] Zwar haben schon Cohen und Ormandy[5] 6 Jahre vor ihnen in einer englischen Zeitschrift bekannt gegeben, dafs, wenn man Quecksilber mit Aluminium kocht, keine Reaktion eintritt; dafs dagegen durch Einbringen des Metalls in die Lösung eines Quecksilbersalzes eine sehr rasche Oberflächenwirkung hervorgerufen wird. In wenigen Sekunden bedeckt sich nach ihren Mitteilungen die Oberfläche des Metalls mit einer anhaftenden Schicht metallischen Quecksilbers und dieses amalgamierte Aluminium bildet ein elektrolytisches Paar, welches Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzt. Und weiter geben sie an, dafs das Amalgam sich als energisches Reduktionsmittel für organische Substanzen verwenden läfst. Es reduziert nach ihnen Nitrobenzol mit grofser Heftigkeit zu Anilin. Es verwandelt Säurechloride (fette und aromatische) in Öle, welche einen süfsen Geruch und hohe Siedepunkte besitzen. Aus diesen, durch einen Prioritätsstreit hervorgerufenen Mitteilungen geht wohl nur das eine hervor, dafs sie nicht gewufst haben, welch vorzügliches neues Reduktionsmittel sie in Händen hatten.

Wislicenus und Kaufmann kamen bei ihrer Absicht, das Bedürfnis nach einem praktikablen völlig neutralen Reduktionsmittel und -Verfahren von möglichst allgemeiner Anwendbarkeit zu befriedigen, zu der berechtigten Annahme, dafs das jetzt leicht zugängliche Aluminium die günstigsten stöchiometrischen und chemischen Eigenschaften für diesen Zweck besitzt, zumal es in inniger Berührung mit Quecksilber die Fähigkeit gewinnt, sich energisch mit Wasser nach dem Schema

$$Al + 3HOH = Al(OH)_3 + 3H$$

umzusetzen.

[1] *Ann.* 207. 328. — [2] *B.* 22. 835. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 39. 27.
[4] *B.* 28. 1323. — [5] *B.* 28. 1505.

Diese merkwürdige Veränderung der chemischen Eigenschaften des Aluminiums durch die Berührung mit Quecksilber ist schon vor langer Zeit beobachtet, und dann bis in die neueste Zeit hinein öfters wieder entdeckt worden, wie aus der von ihnen in zeitlicher Reihenfolge zusammengestellten Litteratur ersichtlich ist.

Mehr und mehr macht sich, wie Wislicenus[1] in einer ausführlichen Mitteilung über das Verfahren hervorhebt, das Bedürfnis nach einem neutralen Reduktionsmittel geltend. Reduktionsmittel, welche nascenten Wasserstoff als wirksames Agens zu liefern haben, bedingen mehr oder minder die Acidität oder Alkalität der Reaktionsflüssigkeit. Wo dieses keine Nachteile oder geradezu Vorteile bringt, wird man die altbewährten Mittel beibehalten. Das jedoch die kleinen Unvollkommenheiten der Methoden oft sehr bequeme Wege zu wertvollen Substanzen und Reaktionen verschliefsen können, ersehen wir z. B. daraus, dafs erst im Jahre 1894 Bamberger durch Kochen von Nitrobenzol mit Zinkstaub (siehe bei diesem) und Wasser, also durch neutrale Reduktion, das Phenylhydroxylamin erhielt.

Es sei dem Verfasser gestattet, darauf hinzuweisen, dafs noch im Jahre 1891 Victor Meyer[2] von der Möglichkeit der Gewinnung von Phenylhydroxylamin nicht fest überzeugt war, denn, nachdem ihm damals die Darstellung von Methylhydroxylamin aus Nitromethan gelungen war, sagt er: Schliefslich sei der auffallenden Thatsache gedacht, dafs die aromatischen Nitrokörper, wenigstens soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, keine analogen intermediären Reduktionsprodukte liefern. Ein Phenylhydroxylamin, dessen Bildung aus Nitrobenzol wir erwarten durften, ist nach wie vor unbekannt. Sollte darin die Andeutung einer verschiedenen Struktur in den Nitrokörpern der aliphatischen und der Benzolreihe liegen? Bestimmt ausgeschlossen ist eine solche wohl nicht, allein es würde nicht gerechtfertigt sein, aus den vorliegenden Beobachtungen derartige Schlüsse zu ziehen. Zeigen doch auch das Anilin und das Methylamin gegenüber salpetriger Säure und anderen Reagentien ähnliche Verschiedenheiten, welche nicht durch eine andersartige Struktur der stickstoffhaltigen Gruppe erklärt werden können.

Man hat nun nach Wislicenus schon der kleinen Unbequemlichkeiten wegen, welche die Alkalität oder Acidität der Reaktionsflüssigkeit durch Bildung von Salzen oder Doppelsalzen z. B. bei der Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin u. s. w. veranlafst, neutralen Lösungen möglichst nahe zu kommen gesucht, und z. B. im Grofsbetriebe Nitrobenzol durch Eisenfeile (siehe dort) und wenig Essigsäure zu Anilin reduziert und das Anilin direkt als freie Base gewonnen. Wo jedoch möglichste Neutralität eine Grundbedingung des Gelingens ist, hat man sich auch noch anders zu helfen gesucht. Doch ist man dabei zumeist nicht über die Abschwächung der Acidität oder Alkalität hinausgekommen.

Eine Abschwächung der Acidität ist nach Wislicenus z. B. durch Zugabe von Natriumacetat zu stark sauren Reduktionsflüssigkeiten zu erreichen, wodurch an Stelle der freien Mineralsäure die Essigsäure tritt; in solchen Fällen könnte man doch aber wohl auch direkt mit Essigsäure arbeiten.

Weiter lassen sich mit Natriumamalgam (siehe bei diesem) ähnliche Wirkungen wie mit neutralen Reduktionsmitteln erzielen, wenn durch andauernden Säurezuflufs die Reaktionsflüssigkeit stets schwach sauer oder annähernd neutral gehalten wird, wozu auch das Einleiten von Kohlensäure sehr geeignet sein kann. Das hierbei auftretende Natriumbikarbonat ist aller-

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 54. 18—65. — [2] *B.* 24. 3534.

dings noch keine ganz indifferente Substanz. Solche Verfahren schliefsen daher nicht alle störenden Nebenwirkungen aus. Dieses macht sich bei besonders empfindlichen Substanzen, wie sie bei physiologischen Prozessen auftreten, und auch z. B. bei leicht verseifbaren Estern, Säureamiden, Säureaniliden und unzähligen anderen geltend. Brauchbare neutrale Reduktionsmittel sind, wie WISLICENUS hervorhebt, alle diejenigen Substanzen, die leicht oxydierbar sind und neutrale Oxydationsprodukte geben. Dazu haben mit gutem Erfolge z. B. Zinkstaub und Wasser gedient. Dabei hängt aber vieles von der Beschaffenheit des Zinkstaubs ab. Roher Zinkstaub, der nur zu 95 % aus Zink besteht, ist geeigneter als reiner. Je reineres Zink, um so träger die Reaktion. Deshalb sind einige Zusätze empfohlen worden, siehe z. B. weiterhin in diesem Abschnitte WOHLS Reduktionsverfahren mit Zinkstaub.

Hinsichtlich der Herstellung des aktivierten Aluminiums[1] empfahl WISLICENUS, eine Zeitlang (siehe auch Seite 112) so zu verfahren, dafs man von entöltem Aluminiumspänen oder reinem Aluminiumgries ausgeht. Dieser Gries wird am besten noch mittels eines Siebsatzes in mehrere Körnungen geteilt. Die feineren Körnungen sind die brauchbareren. Die grobe Körnung oder Aluminiumblechstücke verwendet man nur, wenn es sich um Mäfsigung einer sonst bei Gegenwart von wenig Wasser zu heftig verlaufenden Reaktion handelt. Die Reaktionsintensität richtet sich nämlich wesentlich nach der Zersetzlichkeit der zu reduzierenden Substanz.

Der Aluminiumgries wird mit 10 prozentiger Natronlauge angeätzt, wobei die Anätzung schnell und absichtlich ungleichmäfsig erfolgt, bis die Wasserstoffentwickelung heftig zu werden beginnt. Darauf wird die Natronlauge dreimal mit Wasser weggespült, und nun zu dem noch mit Wasser bedeckten Aluminium eine kleine Menge 1 prozentiger Sublimatlösung gegeben. Die Quecksilberlösung soll nur einige Sekunden einwirken. Darauf wird wieder der auftretende schwarze Schlamm mehrmals mit Wasser weggespült, eventuell die ganze Operation wiederholt, dann mit Alkohol und Äther abgespült, wenn nicht gleich die Reduktion bei Gegenwart von viel Wasser beginnen soll. Das Wasser haftet äufserst fest an der präparierten Substanz, denn auch nach dem Abspülen mit Alkohol und Äther beginnt selbst unter Petroläther eine so heftige Wasserstoff- und Wärmeentwickelung, dafs der Petroläther in wallendes Sieden gerät. Im wasserfreien Zustande aber läfst sie sich unter Petroläther einige Zeit aktiv erhalten.

Später hat er sich folgendem einfacheren Verfahren zugewandt. Absolutalkoholische Quecksilberchloridlösung greift das Aluminium viel heftiger als wässerige an, und so kann man mit ihr auch nicht angeätztes Aluminium vorzüglich aktivieren. Auch hier arbeitet man mit einer stark verdünnten Lösung, die man so erhält, dafs man eine durch Schütteln von gepulvertem Quecksilberchlorid mit dem Alkohol bereitete Lösung auf das 10 fache verdünnt, und damit den Aluminiumgries übergiefst. Nach einigen Sekunden spült man mit Alkohol und Äther ab. Dieses so erhaltene wasserfreie Präparat ist mit Vorteil für wasserempfindliche Substanzen, z. B. leicht verseifbare Ester, zu verwenden. Es mufs jedoch das entstandene Aluminiumchlorid vollständig weggespült sein, denn dieses wirkt stark verseifend und auch

[1] *J. pr. Ch.* 2. 54. 54.

allgemein destruktiv. Soll auch der Alkohol ausgeschlossen sein, so thut ätherische Quecksilberchloridlösung gleiche Dienste. Diese kann etwas konzentrierter angewendet werden, wobei bemerkt sei, dafs Äther viel Quecksilberchlorid löst. Bei der Verwendung entspricht hier die Reaktionsenergie der Wasserzugabe.

In Gegenwart leicht reduzierbarer Substanzen, wie der Nitrokörper, ist die Umsetzung in der Reduktionsflüssigkeit so heftig, dafs man Vorsichtsmafsregeln ergreifen mufs, um das Verschleudern von Flüssigkeit zu verhindern. Läfst man die Reduktion von Nitrobenzol in wässerig-alkoholischer Lösung ohne Rücksicht auf Temperaturerhöhung schnell und stürmisch verlaufen, so gewinnt man in kurzer Zeit eine alkoholische Lösung von Anilin. Ebenso bei rücksichtslosem Verfahren in Alkohol. Die gegen Säure und Alkali empfindlichen Zwischenprodukte dieser Reduktion lassen sich aber leicht fassen. Wie die Reduktion der Nitroverbindungen in alkalischer Lösung leicht zu Azoxy- und Azoverbindungen bezw. Hydrazokörpern, die Reduktion in saurer Lösung aber nur zu Aminen führt, so liefert das Arbeiten in neutraler Lösung unter gewissen Bedingungen vorwiegend Hydroxylaminkörper. Bei höherer Temperatur und langsamen Verlauf geht die Reduktion allmählich weiter bis zu den Aminen. Es scheint jedoch, dafs Temperatur und Intensität der Reaktion weniger Einflufs besitzen als die Dauer.

Man gewinnt β-Phenylhydroxylamin, wenn man 1 Teil Nitrobenzol in ca. 10 Teilen gewöhnlichem Alkohol löst und bei ca. 40—50° mittels $^1/_2$ Teil amalgamiertem Aluminium reduziert. Nach dem Absaugen vom Hydroxyd und Verdampfen des Alkohols verbleibt ein Öl, welches nach einigem Stehen an der Luft in flacher Schale erstarrt und aus Phenylhydroxylamin in einer Ausbeute von ca. 38 $^0/_0$ besteht. Das nebenher gebildete Anilin scheint gröfstenteils im Aluminiumhydroxyd zurückgehalten zu werden. Weitaus glatter vollzieht sich die Reaktion unter folgenden Bedingungen in Äther, wobei sie innerhalb weniger Minuten bei lebhaftem Sieden des Äthers verlaufen mufs. Es darf weder viel Alkohol noch viel Wasser zugegen sein, weil dieses die Anilinbildung befördert.

Wenn man Nitrobenzol in mindestens der zehnfachen Menge gewöhnlichen Äthers löst, dazu dem Gewichte nach etwas weniger als Nitrobenzol an Aluminiumamalgam und ebensoviel Wasser giebt, so wird die Reaktion so heftig, dafs der Äther verschleudert wird. Dagegen vollzieht sich die Reaktion in gewünschter Weise und ohne Bildung von Nebenprodukten, wenn man das Wasser nicht auf einmal, sondern in 3 Portionen in einem geräumigen mit Rückflufskühler versehenen Kolben, unter Eiskühlung von aufsen, zugiebt, wobei man den Äther energisch sieden aber nicht allzu kräftig schäumen läfst. Die Temperatur des siedenden Äthers scheint gerade die richtige zu sein. Die Ausbeute steigt auf 85—90 $^0/_0$ der Theorie.

Ganz wie Alkohol den letzten Rest seines Wassers, giebt also auch wasserhaltiger Äther den seinigen an das Amalgam ab.

Da die Wasserzersetzung somit auch in fast absolutem Alkohol und Äther erhalten bleibt, ist, wie wir im vorangehenden sahen, eine äufserst elegante neutrale Reduktionsmethode in alkoholischer und ätherischer Lösung gegeben. Wo irgend möglich, löst man somit die zu reduzierende Substanz in Äther, sonst in Alkohol, oder eventuell auch wässerigem Alkohol oder schliefslich Wasser, giebt überschüssiges Amalgam hinein und läfst in den ersteren Fällen

bei passender Temperatur unter Umrühren Wasser nach Bedarf zutropfen. Die absolut-ätherische oder alkoholische Lösung des Reduktionsproduktes läſst sich leicht von dem ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd, welches nur selten einen kleinen Teil der organischen Substanz zurückhält, abfiltrieren oder absaugen. Selbstverständlich läſst sich das ganze Verfahren auch auf andere indifferente organische Lösungsmittel oder Gemische von solchen übertragen. Diejenigen wenigstens, die Wasser auch nur in geringstem Grade lösen, lassen den Wasserstoff nicht einfach in molekularem Zustand durchstreichen. Er wird vielmehr auch in ihnen seinen status nascens in der Reduktionskraft äuſsern.

Zur Prüfung des allgemeinen Wertes dieses Verfahrens wurden noch zwei Proben an Substanzen vorgenommen, deren Reduktion Wislicenus nach dem alten Zinkstaubverfahren trotz mannigfacher Bemühungen nicht hatte gelingen wollen.

Das o-Nitroacetophenon reagiert vielleicht ein bischen weniger lebhaft. Doch wird es bei rücksichtsloser Reduktion in siedendem Äther auch völlig in einen Hydroxylaminkörper übergeführt. Während der Reaktion schlägt sich anfangs ein bronceroter Überzug auf dem Aluminium nieder, der aber nicht stört und bald verschwindet. Aus dem abgesaugten Äther erhielt er ein zähes, gelbliches Öl, das schwach den reinen Hydroxylamingeruch und stark reduzierende Kraft besitzt.

$$\begin{matrix} NO_2-C_6H_4 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + 6H = \begin{matrix} HO.HN-C_6H_4 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.OH + H_2O.$$

Es ist hier wahrscheinlich sowohl die Nitro- als auch die Ketongruppe reduziert. Das von vornherein völlig trockene Öl spaltelt beim Erhitzen gegen 100^0 sehr lebhaft auch nach dem Entfernen der Flamme Wasser ab, ob intramolekular oder extramolekular, muſs eine eingehendere Prüfung ergeben.

Die Reduktion von Oxalessigester zu Äpfelsäureäthylester war früher von Wislicenus[1] mittels Natriumamalgam mit einer Ausbeute von ca. 50 % ausgeführt worden.

$$\begin{matrix} CO-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2-COO.C_2H_5 \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH.OH-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2-COO.C_2H_5 \end{matrix}.$$

Bei gegen alkalische oder saure Agentien so empfindlichen Substanzen, wie es diese Ester sind, gelingt die Operation aber nur bei ganz sorgfältigem Arbeiten. Sehr einfach erreicht man jedoch eine weit bessere Ausbeute, wenn man Oxalessigester in 5—10 Teilen gewöhnlichen Äthers gelöst mit Aluminiumamalgam behandelt, bis nach Zusatz von etwas Alkohol und Wasser in einer Probe die für das Ausgangsmaterial charakteristische Reaktion mit Eisenchlorid nicht mehr eintritt. Der Äther hinterläſst dann 70—80 % bei 253—255° siedendem Äpfelsäureester.

Zur Reduktion eines Ketons zum Alkohol diente es auch Harries und Eschenbach,[2] die mit ihm Mesityloxyd mit besserem Erfolge als mit Natriumamalgam reduzierten.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=CH-CO-CH_3 + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=CH-CH.OH-CH_3.$$

---

[1] *B.* 25. 2448. — [2] *B.* 29. 387.

Aluminiumamalgam ist sonach nach WISLICENUS (aufser zur Kondensation) gut und bequem zur Reduktion in neutraler Lösung für alle empfindlichen Substanzen, welche selbst neutralen Charakters sind, zu verwenden. So ist es brauchbar, um von Nitrokörpern zu Hydroxylaminderivaten wie zu Aminen zu kommen, ebenso zur Reduktion der Ketone im allgemeinen, der Ketonsäureester ohne Verseifung, der Diketone, der Säureamide bezw. -Anilide, zur Herausnahme von Halogen aus empfindlichen Verbindungen, zur Hydrierung der Azogruppe. Dagegen hydriert es nicht aromatische Kerne, oder Doppelbindungen in geraden Kohlenstoffketten. Auch Versuche, Nitrile zu reduzieren, fielen negativ aus.

Ameisensäure.

Die reduzierende Wirkung der Ameisensäure H—COOH erklärt sich aus ihrem Bestreben in $H_2O + CO_2$ überzugehen.[1] Am bekanntesten ist ihre Verwendung zur Reduktion von Säuren zum zugehörigen Aldehyd. Dazu werden bekanntlich beide Säuren in Form ihrer Calciumsalze gemischt und trocken destilliert,

$$\begin{matrix} CH_3{-}COO \\ CH_3{-}COO \end{matrix}{>}Ca + \begin{matrix} H{-}COO \\ H{-}COO \end{matrix}{>}Ca = 2\,CH_3{-}CHO + 2\,CaCO_3,$$

siehe bei der trocknen Destillation Seite 44.

Eine von ihr veranlafste Reduktion unter besonderen Verhältnissen beobachtete WALLACH.[2] Behandelt man nämlich Pinoldibromid mit Ammoniumformiat, so erhält man schon bei einer Temperatur von 100° Cymol. Die Reaktion verläuft jedenfalls im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{16}OBr_2 + H{-}COOH = C_{10}H_{14} + 2\,HBr + CO_2 + H_2O.$$

Ammoniumsulfid siehe Schwefelwasserstoff.

Arsenige Säure.

Die arsenige Säure ist nur in Form ihrer Alkalisalze als Reduktionsmittel verwendbar. Sie soll besonders für die Darstellung von Azoxykörpern geeignet und der alkoholischen Kalilauge überlegen sein.

Nach WÖHLER soll sich zwar bei der Einwirkung von arsenigsauren Salzen auf Nitrobenzol Anilin bilden, und auch WILLIAMS[3] giebt an, dafs er, als er Nitrobenzol einige Zeit mit einer Lösung von arseniger Säure in Kalilauge digeriert hatte, aus der Flüssigkeit Anilin durch Destillation gewinnen konnte, doch ist das Hauptprodukt der Reaktion, wie LOESNER[4] gefunden hat, immer Azoxybenzol. In fast quantitativer Menge erhält man die Azoxyverbindungen, wenn man auf das entsprechende Nitroderivat die berechnete Menge des Reduktionsmittels anwendet, wie es durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird, wonach zugleich das Arsen aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand übergeht.

---

[1] *Ann.* 97. 369. — [2] *Ann.* 268. 224. — [3] *Ann.* 102. 127.
[4] *D. R.-P.* 77563.

$$\text{I.}\quad 2\,RNO_2 + 3\left(As\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases}\right) = RN\overset{O}{\diagup\diagdown}NR + 3\left(O{=}As\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases}\right)$$

$$\text{II.}\quad 2\,RNO_2 + 3\left(As\begin{cases}ONa\\ONa\\OH\end{cases}\right) = RN\overset{O}{\diagup\diagdown}NR + 3\left(O{=}As\begin{cases}ONa\\ONa\\OH\end{cases}\right).$$

In der Gleichung bedeutet R irgend ein aromatisches Radikal. Die Reaktion verläuft glatt beim Nitrobenzol, der m- und p-Nitrobenzoesäure, gelingt dagegen nicht bei orthosubstitutierten Körpern, wie o-Nitrotoluol u. s. w.

Beispielsweise werden 50 g Nitrobenzol mit 60 g arseniger Säure, 75 g Ätznatron (bezw. 102 g Ätzkali) und ca. 600 ccm Wasser 6—10 Stunden unter Umrühren zum Sieden erhitzt. Das gebildete Azoxybenzol wird abfiltriert, und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Oder 27 g m-nitrobenzolsulfosaures Natrium oder Kalium werden mit 18 g arseniger Säure, 24 g Ätznatron oder der entsprechenden Menge Ätzkali und 300 ccm Wasser 6—10 Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Arsen mittels der berechneten Menge Chlorbarium oder Chlorcalcium als arsensaures Salz gefällt, das Filtrat zur Trockne gedampft, und das Natrium- oder Kaliumsalz der gebildeten Azoxybenzoldisulfosäure durch Umkrystallisieren gereinigt.

Die Darstellung von Azoxybenzol beschreibt er[1] in der wissenschaftlichen Litteratur folgender Art:

25 g Nitrobenzol (2 Mol.), 30 g arsenige Säure (1 Mol.), 40 g Ätznatron (9 Mol.) und 400 g Wasser entsprechend der Gleichung

$$2\,C_6H_5.NO_2 + 3\,AsO_3Na_3 = C_6H_5.N\underset{O}{\diagdown\diagup}N.C_6H_5 + 3\,AsO(ONa)_3$$

werden in einem mit Rückflußkühler und kleinem Rührer versehenen Kolben 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Öl durch Filtration oder im Scheidetrichter von der Lösung des arsensauren Natriums getrennt, mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und mit Wasserdämpfen destilliert. Zuerst geht etwas unverändertes Nitrobenzol über, dann Azoxybenzol, welches vollkommen rein ist. Azobenzol bildet sich nur spurenweise. Nimmt man statt 9 Mol. nur 6 Mol. Ätznatron, arbeitet also mit arsenigsaurem Salz von der Formel $As\begin{cases}(ONa)_2\\OH\end{cases}$, so geht die Reaktion etwas langsamer vor sich, man erhält aber ebenfalls Azoxybenzol und fast kein Anilin. Ausbeute 60—70 % der Theorie.

Ebenso hat er auf diesem Wege m- und p-Nitrobenzoesäure, sowie m-Nitrobenzolsulfosäure glatt zu Azoxysäuren reduziert. Aus p-Nitrotoluol entsteht hauptsächlich p-Toluidin. Beim Nitrophenol und Nitronaphtalin konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.

$$2\,C_6H_3\begin{cases}NO_2\\SO_3Na\\SO_3Na\end{cases} + 6\,H = C_6H_3\begin{cases}N\overset{O}{\frown}N\\SO_3Na\quad NaO_3S\\SO_3Na\quad NaO_3S\end{cases}H_3C_6 + 3\,H_2O.$$

[1] *J. pr. Ch.* 2. 50. 564.

Orthoverbindungen werden von der arsenigen Säure nach diesem Verfahren so wenig angegriffen, daſs man es geradezu zur Reingewinnung dieser benutzen kann, denn wie LOESNER[1] weiter mitteilt, kommt man z. B. zu reinem Orthonitrotoluol folgender Art.

50 g Nitrotoluol, wie es durch Nitrieren des Toluols erhalten wird, werden mit 50 g arseniger Säure, 65 g Ätznatron und ca. 250 ccm Wasser im Druckgefäſs während 8—24 Stunden auf 130—150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird von der Lösung des arsensauren Natriums abgehoben und die gebildeten Amidoverbindungen werden mittels Salzsäure entfernt. Das restierende Öl enthält o-Nitrotoluol, m- und p-Azoxytoluol. Man trennt das Nitrotoluol durch Destillation mittels Wasserdampf von den Azoxykörpern.

Eine stark alkalische Lösung von arsenigsaurem Kali kann auch die Herausnahme von Brom aus aliphatischen bromierten Nitrokörpern ermöglichen, ohne daſs die Nitrogruppen angegriffen werden. So fand DUDEN,[2] daſs man zum Kaliumdinitromethan $CH(NO_2)_2K$ in einer Ausbeute von 70—80% der Theorie kommt, wenn man 2 Teile Dibromdinitromethan (dargestellt durch Destillation von Tribromanilin mit konzentrierter Salpetersäure[3] und durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf gereinigt) in kleinen Portionen zu einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Teilen arseniger Säure und 6 Teilen Ätzkali in 6—8 Teilen Wasser zufügt. Unter starker Erwärmung löst sich das Öl, während sich das Kaliumsalz des Monobromdinitromethans am Boden des Gefäſses als gelbe Krystallmasse ausscheidet. Gleichzeitig beginnt auch die Reduktionswirkung der arsenigen Säure und die Bildung des viel heller gefärbten Kaliumdinitromethans. Ist alles Dibromdinitromethan eingetragen, so läſst man unter häufigem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen und erwärmt schliesslich kurz am Rückfluſskühler. Unter lebhafter Erwärmung vollzieht sich die Reduktion, die ausgeschiedenen Kaliumsalze gehen in Lösung und der stechende Geruch des Dibromdinitromethans verschwindet, während gleichzeitig Ammoniak entweicht. Nach dem Abkühlen fällt das Kaliumdinitromethan als hellgelbes Krystallpulver aus.

Blei.

Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Hydrazoverbindungen in alkalischer Lösung behufs Gewinnung von Benzidinen

$C_6H_5—NO_2$	$C_6H_5—NH$	$C_6H_4—NH_2$
	|	|
$C_6H_5—NO_2$	$C_6H_5—NH$	$C_6H_4—NH_2$
Nitrobenzol	Hydrazobenzol	Benzidin

erfordert in der Technik die Verwendung des verhältnismäſsig teuren Zinkstaubes, der verloren geht. Ersatz durch Eisen oder einfache Regeneration des Zinkstaubes ist nicht gelungen.

WOHL[4] hat nun gefunden, das fein verteiltes Blei in alkalischer Lösung auf Nitroverbindungen wie Zinkstaub wirkt, wenn auch etwas träger. Bei Verwendung des Bleies statt Zink ist unter sonst gleichen Umständen längere Erhitzungsdauer oder stärkeres Alkali erforderlich. Die Einwirkung läſst sich

[1] *D. R.-P.* 78002. — [2] *B.* 26. 3004. — [3] *B.* 15. 471. — [4] *D. R.-P.* 81129.

jedoch auch durch den Zusatz gewisser Salze erleichtern und beschleunigen, insbesondere durch den Zusatz geringer Mengen essigsauren Natriums. Ferner wird die Einwirkung des feinverteilten Bleies erleichtert durch Verreiben desselben mit dem halben Gewicht Sand. Dadurch wird das weiche Material auf einer grofsen Oberfläche verteilt und verhindert, dafs schwammförmige Stücke metallischen Bleies vom Rührwerk zu kompakten Klumpen zusammengedrückt werden. Im übrigen kann die Reduktion wie bei der Verwendung von Zinkstaub mit oder ohne Alkoholzusatz erfolgen. Letzterer ist auch hier nicht erforderlich, wenn durch ein kräftiges Rührwerk genügende Mischung der Agentien erzielt wird.

Die Verwendung des Bleies hat den wesentlichen technischen Vorteil, dafs das Blei aus salzsaurer Lösung (bezw. als festes Chlorid) durch Eisen als Metallschwamm gefällt und so fast kostenlos in unmittelbar verwendbarer Form wiedergewonnen werden kann.

Wohl erhitzt hierzu 600 kg Chlorblei, oder die äquivalente Menge gefälltes Bleisulfat und Kochsalz, mit 250 kg Sand, 400 Liter Wasser und 1 kg gewöhnliche Salzsäure, gemischt mit 120 kg Eisen, z. B. fein gemahlenen Spähnen, so lange unter Durchrühren, bis die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure keine Fällung von Bleisulfat mehr giebt. Der Rückstand wird durch Abgiefsen der Eisenlauge von dieser getrennt, und mit Wasser gewaschen. Er wird sodann mit 300 Litern Wasser, 25 kg Ätznatron, 5 kg essigsaurem Natrium und 100 kg Nitrobenzol durchgerührt und unter dauerndem Rühren 10—15 Stunden mit Rückflufskühlung erhitzt. Ohne Zusatz des essigsauren Natriums ist etwa die Hälfte mehr an Zeit nötig.

Nach Trennung von der alkalischen Lauge, wird der feste Rückstand, das Gemenge von Hydrazobenzol mit Bleioxyd und Sand, in ca. 700 Liter konzentrierte Salzsäure kalt eingetragen, wodurch die Umlagerung des Hydrazobenzols ins Benzidin erzielt wird. Hierauf läfst man die alkalische Lauge wieder zufliefsen und giebt noch ca. 100 kg Natriumkarbonat hinzu, weil sonst in der zu stark sauren Lösung durch metallisches Eisen eine stürmische Entwickelung von Wasserstoffgas hervorgerufen würde. Die abgestumpfte Lösung wird dann mit 120 kg fein verteiltem Eisen erhitzt, bis alles Blei gefällt ist. Aus der Lösung wird das Benzidin in der üblichen Weise durch Glaubersalz in Form seines so gut wie unlöslichen schwefelsauren Salzes gefällt.

Chromoxydul.

Gimbel[1] erhielt bei seinen Versuchen zur Reduktion von Nitrosoanthron $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH.NO}>C_6H_4$ mit salzsaurem Chromoxydul in Eisessiglösung kleine Mengen eines Reduktionsproduktes, das sich aber an der Luft zu schnell wieder oxydierte, als dafs er es hätte charkterisieren können.

Eisen.

Reduktionswirkungen können mit Eisen in metallischem Zustande oder in Gegenwart von Säuren sowie durch seine Salze erzielt werden.

[1] *B.* 20. 975.

Eisenstaub (ferrum reductum) mag in einzelnen Fällen den Zinkstaub vertreten können. Er wird gewifs schwächer als letzterer wirken, was für manche Reduktionen ein Vorzug sein wird. Dazu kommt, dafs er in Oxydul- und Oxydform übergehen kann, während es beim Zink nur eine Oxydationsstufe giebt. Versuche mit ihm liegen nicht vor. Dagegen hat Eisenfeile häufig zu Reduktionen gedient, ist aber durch den später aufgekommenen Zinkstaub ganz in den Hintergrund gedrängt worden.

Schmidt und Schultz[1] erhielten z. B. bei der Destillation von 60 g Azoxybenzol mit der dreifachen Menge Eisenfeile keine Spur von unzersetztem Azoxybenzol, sondern es entstand glatt Azobenzol (72,5 %)

$$3 \begin{array}{l} C_6H_5-N \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5-N \end{array}\!\!>O + Fe_2 = 3 \begin{array}{l} C_6H_5-N \\ \qquad\;\; \| \\ C_6H_5-N \end{array} + Fe_2O_3$$

und Anilin nebst wenig Verkohlungsprodukten.

Eisen in Gegenwart von Säuren.

Von ganz anderer Brauchbarkeit als in trockenem Zustande ist Eisen in Gegenwart von Säuren, zumal wenn man im Bedarfsfall das speziell richtige Lösungsmittel in der richtigen Menge verwendet. Zwar sind in den Laboratorien Zinn und Salzsäure das beliebteste Reduktionsmittel, ob aber immer mit Recht, ist fraglich.

Es sei hierbei auf den Unterschied hingewiesen, dafs man bei ersterer Reduktionsmethode oft das reduzierte Produkt in Form eines Zinndoppelsalzes erhält, während entsprechende Eisendoppelsalze kaum vorkommen dürften. Macht nun die Abscheidung der Base aus dem Zinndoppelsalz Schwierigkeiten, so ist es gewifs richtiger statt Zinn Eisen zu verwenden.

So erhält man aus dem unsymmetrischen Dinitrodiphenylamin, wenn man

NH

O_2N NO_2

es mit Zinn reduziert, das Reduktionsprodukt in Form eines nur schwer zu zerlegenden Doppelsalzes. Als aber Nietzki[2] und Almenröder Eisenspähne mit 2prozentiger Salzsäure zu Brei anrührten und den Nitrokörper in die vorher angewärmte Masse sehr allmählich einrührten, war auch hier die Reduktion bald beendet, indem der rote Nitrokörper verschwunden war. Nachdem sodann durch Sodazusatz im Überschufs alles Eisen gefällt war, wurde der Niederschlag mit Wasser wiederholt ausgekocht, worauf aus ihm nach dem Filtrieren direkt das freie Diamidodiphenylamin auskrystallisierte.

Die Verwendung von Eisen und Säure als Reduktionsmittel rührt von Bechamp[3] her, der sie 1854 bekannt gab. Er benutzte speziell Essigsäure, die für Laboratoriumszwecke immer sehr empfehlenswert bleiben wird. Kocht man nach stattgehabter Reduktion, so tritt Zerfall des essigsauren Eisens ein,

[1] *Ann.* 207. 329. — [2] *B.* 28. 2969. — [3] *Ann. Ch. Ph.* 42. 186.

und ist schliefslich wenig oder gar kein Eisen mehr in der Flüssigkeit, was sich in vielen Fällen als grofser Vorzug vor der Benutzung anderer Säuren erweisen wird, bei denen die Entfernung des Metalles hernach auf umständlicherem Wege bewirkt werden mufs.

Man kann auch im kleinen mit weit weniger Essigsäure auskommen als scheinbar die Theorie erfordert, und dies macht das Verfahren besonders für Körper geeignet, bei denen die Gefahr der gleichzeitigen Verseifung, durch überschüssige Salzsäure z. B., vorliegt.

Auf den Punkt des geringen Bedarfs an Säure, die ihrerseits recht verdünnt sein kann, bei dieser Reduktionsmethode kommen wir bei der Verwendung von Eisen und Salzsäure zur technischen Anilingewinnung gleich zurück. Dieser Punkt wird in den Laboratorien kaum genügend in Betracht gezogen. Er gilt dabei doch **nur** für die Verwendung von Eisen, während z. B. das Zinn im vollen Gegensatz dazu einen sehr grofsen Überschufs von sehr starker Säure verlangt, um überhaupt zu wirken.

Paranitroacetanilid kann z. B. mit Zinn und Salzsäure überhaupt nicht behandelt werden, ohne dafs die Salzsäure zugleich das Acetyl abspaltet. Nietzky[1] verfuhr deshalb, nachdem Hobrecker[2] früher in der angegebenen Art nicht zum Ziel gekommen war, so, dafs er die Reduktion mit Eisen und wenig Essigsäure vornahm. Es entsteht ziemlich glatt Amidoacetanilid, welches mit heifsem Wasser der Masse entzogen werden kann. Man versetzt am besten nach vollendeter Reaktion mit so viel Sodalösung, dafs die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert und alles gelöste Eisen in Form von Karbonat ausgeschieden ist, worauf man mit Wasser auskocht.

Marckwald und Frahne[3] erhielten bei dem Versuche, die o-Nitrobenzylsulfosäure mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren, anstatt der erwarteten o-Amidobenzylsulfosäure, $NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$ ein Gemenge von etwa 30 % dieser Verbindung und etwa 70 % einer Chloramidobenzylsulfosäure, welches sich nicht entmischen liefs, da sich die Zusammensetzung beim Umkrystallisieren aus heifsem Wasser nicht änderte. Dagegen wurde die gesuchte Verbindung leicht und glatt erhalten, als die Reduktion mit Eisen und Essigsäure vorgenommen wurde. Zu dem Zwecke wurde das Natriumsalz der Nitrosulfosäure in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Essigsäure wenig mehr als die berechnete Menge Eisen portionsweise eingetragen. Nach beendigter Reaktion, die schliefslich durch Erhitzen im Wasserbade unterstützt wurde, wurde vom Eisenoxydschlamm abgesogen und im Filtrat die freie Amidobenzylsulfosäure durch Salzsäure in fast reinem Zustande gefällt.

Im grofsen[4] verfährt man z. B. folgender Art.

32 kg nitrobenzoldisulfosaures Natrium $SO_3H\,(1).NO_2\,(3).SO_3H\,(4)$ werden in 200 Litern Wasser gelöst und in die mit 10 Litern Essigsäure von 30 % versetzte Lösung unter Rühren bei Wasserbadtemperatur 30 kg Eisenpulver eingetragen. Nach erfolgter Reduktion wird mit Soda alkalisch gemacht, filtriert, und aus dem etwas eingeengten Filtrat die Amidosäure als saures Natriumsalz von der Formel $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3Na\end{cases}$ gefällt.

---

[1] *B.* 17. 343. — [2] *B.* 5. 920. — [3] *B.* 31. 1856.
[4] *D. R.-P.* 77192.

Nach LACHOWICZ[1] ist die Anwendung von Eisen und Essigsäure auch das geeignetste Mittel, um in mehrfach gechlorten Ketonen die Chloratome successive gegen Wasserstoff auszutauschen. Seine Untersuchungen ergeben, dafs dieses Reduktionsmittel in der Kälte auf diese Körperklasse gar nicht einwirkt. Erst nach dem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur beginnt die Entwickelung des Wasserstoffs, dessen Wirkung um so energischer wird, je höher die Temperatur steigt. Die Wirkung anderer Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, obwohl anscheinend sehr schwach, besitzt in Wirklichkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche chemische Energie, dafs sofort mehrere Chloratome ausgetauscht werden. Die Reduktion speziell des Dichlorphenanthrons hat ergeben, dafs der Ersatz eines Chloratoms durch ein Wasserstoffatom bei einer 100^0 nicht übersteigenden Temperatur erfolgt. Man erhält das Monochlorprodukt ganz rein, ohne Beimengung von Produkten weiterer Reduktion. Erst nach längerer Dauer der Einwirkung wird ein Teil des Monochlorphenanthrons zu Phenanthron reduziert, was vollständig geschieht, wenn man die Temperatur von 100^0 auf 110^0 steigert.

Beim Dichlorbenzyl gelang die Herausnahme des einen Chloratoms in derselben Weise.

Auch KÖNIGS[2] giebt an, dafs es ihm nach vielen Versuchen schliefslich gelungen sei, das Chlor im Cinchonin- und Conchininchlorid durch Wasserstoff zu ersetzen, ohne den Chinolinrest, die sogenannte erste Hälfte der Chinoalkaloïde zu verändern. Man braucht zu dem Zwecke nur die verdünnt essig- oder schwefelsauren Lösungen der genannten Chloride bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisenfeile zu behandeln.

Wir kommen nun zur Verwendung von Eisen in Gegenwart von Salzsäure, sowie zur Erörterung der merkwürdigen Erscheinung, dafs man zur Erzielung der Reduktionswirkung sehr viel weniger Säure braucht, als selbst der einfachsten Umsetzungsgleichung entspricht. Für Nitrobenzol wäre diese z. B.

$$C_6H_5NO_2 + 3\,Fe + 6\,HCl = 3\,FeCl_2 + 2\,H_2O + C_6H_5NH_2.$$

Eine Erklärung hierfür wird in folgender Art gegeben: Das durch die Reaktion sich bildende Anilin zerlegt in Gemeinschaft mit dem Wasser das Eisenchlorür (bezw. Eisenchlorid) unter Bildung von Eisenoxydul (bezw. Eisenoxyd-)hydrat und salzsaurem Anilin, welches weiter durch überschüssig vorhandenes Eisen zersetzt wird in freies Anilin, Wasserstoff, welcher zur Reduktion von Nitrobenzol dient, und Eisenchlorür, welches in derselben Weise wieder in Reaktion tritt. Folgende Gleichungen veranschaulichen diesen Verlauf:

$$FeCl_2 + 2\,C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O = Fe(OH)_2 + 2\,C_6H_5NH_2HCl$$

und

$$2\,C_6H_5NH_2HCl + Fe = FeCl_2 + H_2 + 2\,C_6H_5NH_2.$$

Doch wird der Vorgang auch anders gedeutet:

Nach WITT[3] ist das Eisenchlorür, das sich aus Salzsäure und Eisen bildet, das eigentlich reduzierend wirkende Agens: es reduziert die Nitrover-

[1] *B.* 17. 1162. — [2] *B.* 28. 3144. — [3] *Chem. Industrie* 1887. 218.

bindung zum Amin und geht dabei selbst in ein basisches Chlorid über (z. B. $FeCl_4O$) entsprechend der Gleichung:

$$\text{I.}\quad 24FeCl_2 + 4C_{10}H_7NO_2 + 4H_2O = 12Fe_2Cl_4O + 4C_{10}H_7NH_2.$$

Aus dem basischen Chlorid wird durch metallisches Eisen Eisenoxyduloxyd und Eisenchlorür gebildet nach der Gleichung:

$$\text{II.}\quad 12Fe_2Cl_4O + 9Fe = 3Fe_3O_4 + 24FeCl_2.$$

Das so regenerierte Eisenchlorür wirkt dann wieder auf die Nitroverbindung ein und so fort, indem es bei dem durch Gleichung I und II gegebenen Kreislaufe immer von neuem entsteht. WOHL[1] hingegen sieht nicht in dem nascierenden Wasserstoff oder Eisenchlorür, sondern in dem fein verteilten feuchten Metall das unmittelbar reduzierend wirkende Agens. Das Eisen geht dabei nach ihm — und das bedingt den Unterschied vom Zink in der Wirkung — direkt in Eisenhydroxyd über, das sich mit dem Eisenchlorür zu basischem Doppelsalz vereinigt.

Wie sehr das genaue Einhalten bestimmter theoretisch gegebener Bedingungen für den Erfolg dieser Reduktionsmethode ausschlaggebend sein kann, ersehen wir aus den folgenden Mitteilungen.

KEKULÉ hat in seinem Lehrbuch[2] erklärt, daſs bei der Reduktion von Dinitroverbindungen immer nur dann Nitroamidokörper erhalten werden können, also immer nur die eine der beiden Nitrogruppen reduziert wird, wenn die Dinitroverbindung dem Reduktionsmittel in gelöster Form dargeboten wird. Wenn man dagegen Dinitrokörper ungelöst, also unter Anwendung von Wasser mit dem Reduktionsmittel behandelt, wie das z. B. beim Arbeiten mit Zinnchlorür und Salzsäure der Fall ist, so wird durch die Salzsäure die Nitroamidoverbindung gelöst. Das Zinnchlorür kann leichter auf diese Lösung einwirken als auf den ungelösten Dinitrokörper, und so wird die zweite Dinitrogruppe reduziert, bevor weitere Dinitromoleküle in Nitroamidoverbindung umgewandelt sind.

Auf Grund dieser Anschauung hat man vor den Arbeiten WÜLFINGS[3] ganz allgemein partielle Reduktionen in alkoholischer Lösung vorgenommen. Man kann aber auch, wie letzterer ausführt, ohne Anwendung von Alkohol zu Nitroamidokörpern gelangen, da das KEKULÉsche Prinzip offenbar nur fordert, daſs das Reduktionsmittel auf den Dinitrokörper mit gleicher Leichtigkeit einwirke, wie auf die Nitroamidoverbindung, daſs also die letztere nicht durch Überführung in Lösung reduktionsfähiger werde als das Dinitroprodukt.

Diese Forderung kann man nun nach WÜLFING bei Anwendung von Eisen mit Salzsäure bezw. Essigsäure oder Schwefelsäure erfüllen. Die Reduktionen mit Eisen erfordern ja nur eine sehr geringe Menge Säure, so daſs diese nur wenig des Nitroprodukts in Lösung zu bringen vermag, aus welch letzterer übrigens das Nitroamidoprodukt bei Gegenwart von metallischem Eisen gefällt wird, indem dieses die Säure bindet. Durch die Säure ist somit, was das maſsgebende ist, hier keine Lösung des Nitroamidokörpers zu befürchten.

---

[1] *B.* 27. 1817. — [2] Band 2. 579. — [3] *D. R.-P.* 67018 (1891).

Es kommt nun noch das für die Reduktion nötige Wasser als Lösungsmittel in Betracht. Obgleich z. B. die Löslichkeit des m-Nitroanilins $C_6H_4<^{NO_2(1)}_{NH_2(3)}$ in siedendem Wasser nur 1,3 % beträgt, so ist es doch nicht möglich, bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols $C_6H_4<^{NO_2}_{NO_2}$ in der gebräuchlichen Weise bei Gegenwart der üblichen grofsen Wassermenge die Bildung beträchtlicher störender Mengen von m-Phenylendiamin $C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$ zu vermeiden. Indessen benötigt man doch für die Reduktion mittels Eisen nur wenig Wasser, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

$$-NO_2 + 2Fe + H_2O = -NH_2 + Fe_2O_3$$

und

$$-NO_2 + 2Fe + 3H_2O = -NH_2 + Fe_2O(OH)_4,$$

und sorgt man dafür, dafs das nötige Wasser, dem Verbrauch während der Reaktion entsprechend, allmählich zugegeben wird, so sind alle Bedingungen für eine partielle Reduktion gegeben.

Auf diese Weise ensteht eine Methode, welche sich von den bis dahin üblichen Verfahren bei Reduktionen mit Eisen sehr wesentlich unterscheidet. Die Wirkung des Wassers wurde vorher überhaupt nicht in Betracht gezogen, vielmehr wurden sämtliche Reduktionen mittels Eisen in Gegenwart eines die Theorie weit überschreitenden Wasserüberschusses vorgenommen. Wülfing benutzt nun im Gegensatz dazu nur etwa doppelt so viel Wasser als die Theorie erfordert. Dieser Überschufs ist vorteilhaft, um die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allzusehr zu vermindern.

Während man früher den Gang dieser Art von Reduktion dadurch regulierte, dafs man Eisen bezw. Nitrokörper schneller oder langsamer in den Reduktionsapparat gab, geschieht die Regulierung bei diesem Verfahren durch die Zugabe des Wassers. Dieses läfst sich leicht dadurch beweisen, dafs eine Reduktion nach diesem Verfahren, wenn man sie unterbricht, auf Zusatz von viel heifsem Wasser eine sehr heftige Reaktion zeigt, während die Reaktionsmasse nach der üblichen Methode sich unter gleichen Umständen gegen Wasserzusatz indifferent verhält. So verfährt man denn z. B. zur Darstellung von m-Nitroanilin nach diesem Verfahren folgender Art.

84 kg m-Dinitrobenzol werden mit 3 kg 30 prozentiger Salzsäure oder mit den entsprechenden Mengen 30 prozentiger Essigsäure oder 45 prozentiger Schwefelsäure und 10 Litern Wasser auf 100° erwärmt, und bei gutem Umrühren sehr allmählich mit 90 kg feinem Eisenpulver versetzt.

Allgemein giebt man hiernach nur so viel Säure zu, dafs durch ihren Wassergehalt die Fähigkeit der Reduktionsmasse, auf Zusatz von viel heifsem Wasser die charakteristische heftige Reaktion zu geben, nicht vermindert wird. Die Menge des Eisens ist so bemessen, dafs nach Beendigung der Reduktion ein kleiner Teil des Dinitrokörpers noch unverändert bleibt.

Gleichzeitig mit dem Eisen werden noch 40 Liter Wasser so zugegeben, dafs mit den letzten Portionen Eisen auch das letzte Wasser zufliefst. Man rührt alsdann noch eine halbe Stunde und bindet die Salzsäure an Alkali.

Das Reaktionsprodukt enthält neben dem Eisenrückstand das m-Nitranilin, etwas unverbrauchtes Dinitrobenzol und ein wenig m-Phenylendiamin. Die Menge des letzteren ist bei gut geleiteter Reduktion geringer als 1 % des

angewandten Dinitrobenzols. Zur Trennung der Reaktionsprodukte versetzt man die Masse mit 50 Litern heifsem Wasser, kocht unter Umrühren auf, setzt dann noch 50 Liter kaltes Wasser zu und filtriert, sobald die Temperatur der Flüfsigkeit auf 50° gesunken ist. Diese Operation wiederholt man 1—2 Mal. Nachdem man auf diese Weise das m-Phenylendiamin entfernt hat, extrahiert man den Rückstand mit heifsem Benzol, Toluol oder Xylol, aus welchen Lösungsmitteln beim Erkalten direkt reines m-Nitranilin ausfällt. Das Dinitrobenzol bleibt in Lösung, da es schon von kaltem Benzol, Toluol, Xylol reichlich aufgenommen wird.

Zur Reduktion vom Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 70,5°) erwärmt man 91 kg von ihm mit 3 kg Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure und 10 Litern Wasser auf 100°, und setzt auch hier sehr allmählich 90 kg Eisen und 40 Liter Wasser zu. Durch Weiterverarbeitung der Reaktionsmasse auf obige Art erhält man ein Gemisch zweier Nitrotoluidine.

Die Abhängigkeit des Erfolges der Reduktion von einem bestimmten Lösungsmittel ersehen wir aus folgendem, welches zugleich eine Reduktion in neutraler, bezw. organisch-alkalischer Lösung ist.

Die Amidobenzylbasen der aromatischen Reihe, welche aus p-Nitrobenzylchlorid und Ammoniak bezw. substituierten Ammoniaken erhalten werden,

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2.Cl\\NO_2\end{matrix} + NH_2R = C_6H_4\begin{matrix}CH_2.NHR\\NO_2\end{matrix} + HCl,$$

konnten in technisch verwertbarer Weise nicht aus den entsprechenden Nitrobenzylkörpern erhalten werden. Reduziert man letztere nämlich direkt in saurer Lösung, z. B. mit Zinn und Salzsäure, so erhält man beim Anilinderivat harzige gelbe Schmieren und teilweise Anilin und Toluidin. Also wird die Nitrobenzylgruppe zum Teil in Form von Toluidin abgespalten. Reduziert man in alkalischer, bezw. ammoniakalischer Lösung, so werden ebenfalls die Nitrobasen in andere Körper statt in das Amidoprodukt übergeführt.

Strakosch[1] glaubte zwar durch nur kurze Digestion von Nitrobenzylanilin mit Schwefelammonium im Rohr neben Zersetzungsprodukten eine Base erhalten zu haben, die er für das Amidobenzylanilin $C_6H_4<^{CH_2.NHC_6H_5}_{NH_2}$ ansprach. Die Eigenschaften der Base lassen jedoch darauf schliefsen, dafs dieselbe wahrscheinlich ein Diamidodiphenylmethan $C_6H_4<^{CH_2.NH_2.C_6H_4}_{NH_2}$ war. Alle anderen Reduktionsversuche waren resultatlos.

Im Jahre 1889[2] wurde dann gefunden, dafs die Reduktion der aromatischen Nitrobenzylbasen quantitativ erfolgt, wenn man dieselben in einer Lösung einer aromatischen Base, wie z. B. Anilin, Toluidin, Xylidin u. s. w. dem gewöhnlichen Reduktionsprozefs mit Eisenfeile und Salzsäure unterwirft. Hierbei ist ein Überschufs des Lösungsmittels vorteilhaft, und kann man die angewandten Amine teilweise durch Alkohol ersetzen. Alsdann ist es aber

[1] *B.* 6. 1063. — [2] *D. R.-P.* 56908, siehe auch *D. R.-P.* 50783.

notwendig, soviel Amin anzuwenden, dafs die zur Reduktion verwendete Salzsäure völlig von demselben neutralisiert ist.

Nach beendeter Reduktion wird mit einer der angewendeten Salzsäure entsprechenden Menge Soda versetzt und der Eisenschlamm durch Filtration entfernt. Man hat hierauf eine reine Lösung der gebildeten Amidobenzylbase in dem zur Lösung verwendeten Amin und eventuell Alkohol, und befreit erstere von letzterem durch Abblasen mit Dampf, oder durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum.

Die so erhaltenen Amidokörper sind lackartige Körper, die teilweise bei längerem Stehen krystallinisch werden. Ihre sämtlichen Salze sind leicht im Wasser und Alkohol löslich. Diese Basen vertragen keine Behandlung mit Ätzkalien. Werden sie in Gegenwart von Natronlauge mit Wasserdampf behandelt, so tritt Isocyanphenyl auf u. s. w.

Man löst z. B. 25 kg Nitrobenzylanilin in 75 kg Anilin und bringt die Masse unter kräftigem Rühren in einen Reduktionsapparat, in welchem 20 kg Eisenspäne mit 20 kg Salzsäure und 50 kg Wasser durch Dampf schwach angewärmt sind. Zweckmäfsig ist es, wenn ein Teil des Anilins (20—25 kg) vorher in den Reduktionsapparat gebracht wird. Die Reduktion geht unter Wärmeentbindung vor sich und wird schliefslich, wenn notwendig, durch Einleiten von Dampf vollendet. Sie ist beendet,

$$C_6H_4(CH_2.HN.C_6H_5)(NO_2) + H_6 = C_6H_4(CH_2.HN.C_6H_5)(NH_2) + 2H_2O,$$

wenn eine ammoniakalisch gemachte filtrierte Probe nicht mehr gelb gefärbt erscheint, und diese Probe sich klar ohne Gelbfärbung in verdünnter Salzsäure löst.

In der Vorschrift können 50 kg Anilin von der ganzen Menge durch Alkohol ersetzt werden. Die Reduktion geht dann bei der Siedetemperatur des Alkohols vor sich, und bei manchen Basen erhält man ein reineres Produkt. Nach beendeter Reduktion macht man die Masse mit Ammoniak oder Soda alkalisch und filtriert vom Eisenschlamm ab. Das so erhaltene Amidobenzylanilin wird vom Anilin und Alkohol durch Wasserdampf befreit, worauf es als eine erst nach längerem Stehen krystallinisch werdende lackartige Masse zurückbleibt.

(Es sei hier aber sogleich darauf hingewiesen, dafs das aus p-Nitrobenzylchlorid und Benzidin entstehende Kondensationsprodukt dem Reduzieren keine Schwierigkeiten bereitet, wie wir beim Zinn sehen werden.)

Eisen in Gegenwart von Alkali.

Einem französischen Patente[1] zufolge eignet sich auch Eisen in Gegenwart von Alkali zur Reduktion von Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydrazokörpern. Zur Gewinnung von Hydrazobenzol soll man z. B. 1000 kg Nitrobenzol mit

[1] *Franz. Brev.* 314699.

750 kg Eisen auf 20° erwärmen, und allmählich 300 kg Natronlauge von 40° B. zusetzen. Nach deren Zugabe werden nochmals 300 kg Natronlauge zugleich mit nochmals 750 kg Eisen zugefügt, wobei die Temperatur 100—110° betragen soll. Nachdem das Reduktionsgemisch fast farblos geworden ist, läfst man das geschmolzene Hydrazobenzol in Vorlagen abfliefsen, in welchen es bald erstarrt. Verdünnt man den Rückstand mit Wasser, so fällt der Überschufs des angewandten Eisens zu Boden, und auch die überstehende Natronlauge kann wieder in den Kreislauf der Reaktion zurückgeführt werden.

Anwendung höherer Temperatur führt zu Amiden. Ewärmt man z. B. 150 kg Eisen, 50 Liter Wasser und 50 kg Natronlauge von 40° B. auf 190°, und giebt 100 kg α-Nitronaphtalin zu, so geht dieses in α-Naphtylamin über.

Eisensalze.

Aufser dem Eisen in Gegenwart von Säuren, benutzt man auch die Eisenoxydulsalze als Reduktionsmittel, indem man aus ihnen, und zwar meist aus Eisenvitriol, das Oxydul in Gegenwart der zu reduzierenden Substanz mittels Alkali freimacht. Das Bestreben des Oxyduls, in Gegenwart von Wasser unter diesen Bedingungen in Oxyd überzugehen, bewirkt dann dessen Zerlegung und die Lieferung des nötigen Wasserstoffs

$$2FeO + H_2O = Fe_2O_3 + H_2.$$

In neuerer Zeit hat auch die Lösung des neutralen Ferroacetats als Reduktionsmittel Anwendung gefunden. Da diese Lösung bekanntlich beim Kochen nicht beständig ist, bezw. das beim Prozefs entstehende Ferriacetat das Kochen nicht verträgt, wirkt sie schon ohne Alkalizusatz reduzierend. Der einzige Fall, den wir, hier sich anschliefsend, für den Erfolg einer Reduktion mit Ferroacetat anführen können, hat sicher die betreffenden Nitrogruppen nicht zu Amidogruppen reduziert. Wie Ferroacetat eigentlich wirkt, bedarf daher noch der Untersuchung.

a) Eisenacetat.

Durch Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfosäure[1] in verdünnter saurer Lösung erhält man eine Diamidoanthrachrysondisulfosäure, welche beim Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden in Hexaoxyanthrachinondisulfosäure übergeführt werden kann, in der also sowohl die Amido- wie die Sulfogruppen besonders leicht beweglich sind.

In etwas anderer Weise verläuft die Reduktion aber, wenn die Dinitroanthrachrysondisulfosäure mit Ferroacetat, Ferrooxalat oder ähnlich wirkenden Mitteln in schwach saurer oder neutraler Lösung behandelt wird. Es entsteht hierbei eine Verbindung, die sich chemisch durch einen geringeren Stickstoffgehalt von der Diamidoanthrachrysondisulfosäure unterscheidet.

Auch andere Reduktionsmittel, wie Eisen- und Kochsalz, Eisen und Essigsäure, Eisen und essigsaures Natrium, Phenylhydrazin (sie bei diesem) in geeigneten Lösungsmitteln u. s. w. lassen die Reaktion im gleichen Sinne und unter Bildung des gleichen Endprodukts verlaufen.

[1] *D. R.-P.* 73684.

Man löst z. B. 100 Teile Dinitroanthrachrysondisulfosäure in ungefähr der 30fachen Menge Wasser, und versetzt die Flüssigkeit mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Ferroacetat,[1] das man sich am zweckmäfsigsten durch Mischen der Lösungen von äquivalenten Mengen Eisenvitriol und Natriumacetat herstellt. Ohne Rücksicht auf den sich abscheidenden schwarzen Eisenlack kocht man die Lösung so lange, bis eine Tüpfelprobe auf Papier rein rot ausfliefst. Aus der von etwa ungelöst gebliebenen Eisenoxyden getrennten stark angesäuerten violettroten Lösung kann der neue Farbstoff leicht durch Aussalzen gefällt werden. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sein Kalium- oder Natriumsalz in Blättchen.

b) Eisenoxydulsulfat.

Als Alkali zum Freimachen des Eisenoxyduls aus der Lösung pflegt man Barytwasser, Ammoniak, Kali- oder Natronlauge zu benutzen. Ebenso brauchbar sind aber auch Natriumkarbonat und zuweilen Calciumkarbonat. Die letzteren bieten Gelegenheit, die Reduktion in neutraler Lösung durchzuführen.

Schon Wöhler[2] der auf diesem Wege Pikrinsäure (Trinitrophenol) zur Pikraminsäure (Dinitroamidophenol)

$$C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + H_6 = C_6H_2(OH)(NO_2)_2(NH_2) + 2H_2O$$

reduzierte, benutzte Barytwasser. Aus seiner Beobachtung folgt bereits die Brauchbarkeit des Verfahrens zur Reduktion einzelner Nitrogruppen von mehreren.

Auch Claisen und Thompson[3] benutzten das Barytwasser bei der Reduktion von Nitrosäuren nach diesem Verfahren in folgender Weise: Die Nitrosäure wird annähernd in der berechneten, zu ihrer Lösung nötigen Menge Barythydrat gelöst und hierauf zu der noch warmen Lösung die berechnete Menge Eisenvitriol hinzugefügt, endlich weiter Barytwasser zugegeben, bis zur Ausfällung allen Eisens, also bis zur alkalischen Reaktion. Man erwärmt das Gemisch noch so lange auf dem Wasserbade, bis der anfänglich schwarzbraune Niederschlag die braunrote Farbe des Eisenoxydhydrats angenommen hat. Von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat und Eisenoxyd wird darauf abfiltriert, etwa vorhandenes Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt, und die Lösung, die nunmehr nur noch das Bariumsalz der Amidosäure enthält, eingedampft. Wie man aus solchen Salzen die freie Amidosäure erhält, finden wir bei der Gewinnung von Säuren aus Salzlösungen Seite 442.

Besonders beliebt ist Ammoniak als Alkali.

Baeyer und Bloem[4] operierten mit einer ammoniakalischen Lösung in folgender Art: 1 Teil Orthonitrophenylpropiolsäure wurde in einem Über-

---

[1] *D. R.-P.* 94399. — [2] *Poggend. Ann.* 13. 448. — [3] *B.* 12. 1946.
[4] *B.* 15. 2147.

schufs von Ammoniak gelöst und nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Teilen Eisenvitriol zugegeben. Während dieser Operation wurde die Lösung durch Zusatz von Ammoniak stets alkalisch gehalten. Die Reduktion vollzog sich ziemlich rasch. Ihr Ende erkennt man daran, dafs der rotbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt.

DIEHL und EINHORN[1] versetzten die Lösung von 2,19 Teilen Nitrocinnamenylakrylsäure $C_6H_4<^{NO_2}_{C_4H_4-COOH}$ in verdünntem Ammoniak mit einer Lösung von 16,68 Teilen Eisensulfat, schüttelten bei Luftabschlufs $^1/_4$ Stunde, und filtrierten. Das Filtrat liefert beim Eindunsten die freie Amidocinnamenylakrylsäure, die somit mit Ammoniak kein Salz bildet.

Auch TIEMANN[2] löste p-Nitro-o-chlorbenzoesäure $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ Cl & (2)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$ in verdünntem Ammoniak, von dem er 13 Mol. anwandte, fügte $6^1/_2$ Mol. Eisensulfat in Wasser gelöst hinzu und erwärmte längere Zeit auf dem Wasserbade, filtrierte und kam so zur Amidosäure.

GNEHM[3] führte die Reduktion des Nitrodichlorbenzaldehyds folgendermafsen aus: 10 g von ihm wurden in einer Lösung von 100 g Eisenvitriol in ca. 1 Liter Wasser suspendiert und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt. Durch Destillation im Wasserdampfstrome wurde sodann die gebildete Amidoverbindung erhalten.

Hiernach sollte man erwarten, dafs auch Nitrobenzaldehyd selbst auf diesem Wege reduzierbar ist. Das ist aber nicht ohne weiteres der Fall. Seine direkte Reduktion auf diesem Wege gelingt nicht. Sie ist jedoch ausführbar, wenn man statt des Aldehyds seine Bisulfitverbindung der Reduktion unterwirft. Ob nicht auch in manchen anderen Fällen bei dieser Reduktion die gleichzeitige Gegenwart von Bisulfit sich nützlich erweist, ist bisher nicht bekannt geworden. Lange schien für die Reduktion dieses Aldehyds nur der von TIEMANN und LUDWIG aufgefundene Weg brauchbar, bestehend in seiner Behandlung mit Zinnchlorür[4] und Salzsäure, während z. B. seine Reduktion mit Eisenvitriol[5] und Ammoniak, wie GABRIEL fand, gänzlich versagt.

Dagegen kann also die Bisulfitverbindung[6] des Aldehyds leicht reduziert werden, und ist er hiermit in beliebigen Mengen zugängig geworden. Sie wird durch alle gebräuchlichen Reduktionsmittel in die Bisulfitverbindung des m-Amidobenzaldehyds übergeführt, so schon direkt bei längerem Stehen oder rascher beim Erwärmen der Lösung mit überschüssigem Bisulfit unter ziemlich heftiger Reaktionserscheinung. Leichter erfolgt die Reduktion der Bisulfitverbindung durch die Einwirkung von verdünnter Mineralsäure und Eisen oder Zink und ganz besonders glatt durch Eisenvitriol und Alkalikarbonat.

Dazu löst man 340 kg Eisenvitriol in ca. 1800 Litern Wasser, erhitzt diese Lösung zum Kochen und giebt eine Lösung von 27 kg m-Nitrobenzaldehyd in 60 kg Bisulfitlösung von 30% $NaHSO_3$ und 250 Litern Wasser hinzu. Die heifse Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 130 kg calcinierter Soda versetzt. Nach kurzem Kochen ist die Reduktion beendet, und es wird

[1] *B.* 18. 2332. — [2] *B.* 24. 708. — [3] *B.* 17. 754. — [4] *B.* 15. 2044.
[5] *B.* 16. 1999. — [6] *D. R.-P.* 62950.

vom Eisenhydroxydniederschlag siedend heifs abfiltriert. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur Entfernung der schwefligen Säure gekocht. Es resultiert eine saure Lösung von m-Amidobenzaldehyd, deren Gehalt durch Titrieren mit Natriumnitritlösung leicht bestimmt werden kann, worauf sie direkt zur Weiterverarbeitung benutzt wird.

Diese recht gute Methode wurde dann durch folgende übertroffen, welche den m-Nitrobenzaldehyd quantitativ[1] zu m-Amidobenzaldehyd zu reduzieren gestattet.

Das Verfahren besteht in der Behandlung der Bisulfitverbindung des m-Nitrobenzaldehyds mit Eisenvitriol und Schlemmkreide. Dazu werden 680 kg Eisenvitriol in 2000 Litern Wasser gelöst und in die Lösung 250 kg Schlemmkreide eingerührt. Zu der kochenden Flüssigkeit läfst man unter gutem Weiterrühren eine Lösung von 60 kg m-Nitrobenzaldehyd in 120 kg Bisulfit von 30 $^0/_0$ $NaHSO_3$ und 500 Litern Wasser langsam einfliefsen. Unter Entweichen von Kohlensäure wird der Nitrokörper sofort reduziert. Es wird heifs filtriert, wobei der Rückstand also ebenfalls Eisenhydroxyd aber aufserdem jetzt neutrales schwefligsaures Calcium ist, und die Reaktionsflüssigkeit wie eben angegeben, weiter verwendet. Es soll auch möglich sein, mittels Eisenoxydul von Nitrosoverbindungen aus zu Azokörpern zu kommen. So erhält man aus der Dinitrosostilbendisulfosäure[2]

$$\begin{array}{c} CH{=\!=}HC \\ HO_3S\quad\quad SO_3H \\ N\text{———}N \\ \| \quad\quad \| \\ O \quad\quad O \end{array} + H_4 = \begin{array}{c} CH{=\!=}HC \\ HO_3S\quad\quad SO_3H \\ N{=\!=}N \end{array} + 2H_2O$$

die Azostilbendisulfosäure, indem man z. B. 44,2 kg dinitrosostilbendisulfosaures Natrium in 2000 Litern Wasser kochend auflöst, 110 kg Natronlauge von 40° B. und eine konzentrierte wässerige Lösung von 111,2 kg Eisenvitriol zugiebt. Die Reduktion verläuft ziemlich rasch, indem die gelbrote Farbe der Flüssigkeit in tiefrot übergeht. Nach kurzem Aufkochen hat sich das Eisenoxyd krystallinisch abgeschieden. Es wird durch Filtrieren getrennt, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und die Azostilbendisulfosäure mit wenig Kochsalz als Natriumsalz ausgefällt.

Schliefslich ist es ja sehr wohl denkbar, auch mit Eisenvitriol in Gegenwart von Schwefelsäure reduzieren zu wollen, indem es in dieser Lösung in Eisenoxydsulfat übergehen soll.

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2 = .$$

Besondere Resultate sind aber auf dem Wege nicht erzielt worden. Löst man Orthonitrophenylpropiolsäure[3] unter Abkühlung in der 10- bis 20fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure auf und fügt nach kurzem Stehen 5 kg gepulverten Eisenvitriol hinzu, so beginnt die orange-

---

[1] *D. R.-P.* 66241. — [2] *D. R.-P.* 96929. — [3] *D. R.-P.* 14997.

farbene Lösung blau zu werden. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung beendet und der Farbstoff fällt jetzt beim Eingiefsen in Wasser aus. Er ist aber kein Indigo, sondern ein ihm nahestehender blauer Körper.

c) Eisenoxalatkalium.

Weit gröfser als die reduzierende Wirkung des Ferrosulfats oder eines anderen anorganischen oder organischen Eisensalzes ist nach Eder[1] die einer Lösung von Kaliumferrooxalat. In ihrer Wirkung ist sie nach ihm einer alkalischen Ferrohydrat-, ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder alkalischen Pyrogallussäurelösung ähnlich. Diese tritt aber bei dem Salze nicht nur in schwach alkalischer und neutraler, sondern auch in schwach saurer Lösung ein. Zu viel Säure scheidet jedoch gelbes Ferrooxalat aus. Zur Reduktion organischer Verbindungen hat das Salz bisher, wie es scheint, keine Verwendung gefunden, obgleich das Reagens eine gewifs recht ruhige Reduktion auch in schwach saurer Lösung wird ermöglichen lassen.

Formaldehyd.

Formaldehyd ist ein Reduktionsmittel für Nitrosokörper[2] aber nicht für Nitrokörper, welche letzteren selbst bei 160° noch nicht von ihm beeinflufst werden.

Erhitzt man nach Pinnow und Pistor[3] 1 Teil fein gepulvertes Nitrosodimethylanilin mit 2 Teilen 40 prozentiger Formaldehydlösung auf dem Wasserbade, so tritt eine heftige Reaktion ein; man entfernt vom Wasserbade, bis dieselbe nachgelassen, und erwärmt dann weiter bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Die Masse hat sich blaurot gefärbt und feine gelbe Kryställchen haben sich abgeschieden. Um diese völlig niederzuschlagen, wird Wasser zugesetzt; dann werden dieselben abgesaugt, mit mäfsig verdünntem Essig gewaschen, in Chloroform gelöst, mit Alkohol gefällt und schliefslich aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich als das auch auf anderem Wege erhaltene Tetramethyldiamidoazoxybenzol. Hier laufen also Reduktions- und Kondensationserscheinungen nebeneinander her.

Hydroxylamin.

Hydroxylamin vermag im freien Zustande Chinone zu Hydrochinonen zu reduzieren. Seine reduzierende Wirkung auf organische Verbindungen im übrigen ist recht gering. So hat es Böniger[4] z. B. erfolglos zu verwenden versucht, was bei seiner stark reduzierenden Kraft in alkalischer Lösung auffällig ist. Es scheidet Silber aus Lösungen sofort metallisch ab, und wenn keine weiteren edlen Metalle in der Flüssigkeit vorhanden sind, ist dies wohl die bequemste Methode, um rasch zu reinem Silber zu kommen, weshalb wir sie hier erwähnen.

---

[1] *M. Ch.* 1. 137. — [2] *D. R.-P.* 62352. — [3] *B.* 26. 1313. — [4] *B.* 21. 1762.

Jodphosphor.

Wenn man auch Jodphosphor als Reduktionsmittel verwenden kann, so zieht man doch fast stets vor, seine Darstellung als solche zu vermeiden und lieber Jod und Phosphor den zu reduzierenden Substanzen in getrenntem Zustande zuzusetzen. Dann bildet sich ebenfalls Jodphosphor, welcher in Gegenwart von Wasser sofort in Jodwasserstoff und phosphorige Säure zerfällt. Da nun das für diese Reduktion in Betracht kommende Agens allein die Jodwasserstoffsäure ist, benutzt man fast immer sogleich diese selbst als Reduktionsmittel (siehe den nächsten Abschnitt).

Will man aber durchaus den fertigen Jodphosphor für Reduktionszwecke verwenden, so kann man etwa wie Annaheim[1] verfahren. Man löst z. B. 60 g Jod in wenig Schwefelkohlenstoff, trägt allmählich 8 g Phosphor in kleinen Stücken ein, verdampft den Schwefelkohlenstoff rasch auf dem Wasserbade und verjagt die letzten Reste durch einen trockenen Luftstrom. 4 g der zu reduzierenden Substanz, nämlich von Diamidomethyloxysulfobenzid, wurden in trockenem Zustande auf den Jodphosphor geschüttet und sofort mit etwa 30—50 ccm siedendem Wasser übergossen. Augenblicklich begann eine lebhafte Gasentwickelung, Ströme von Jodwasserstoff entwichen, die Masse verflüssigte sich und in wenigen Minuten war wohl die Reaktion beendigt, aber das Ausgangsmaterial war bei dieser Art zu reduzieren, obgleich hier also die Jodwasserstoffsäure in statu nascendi zur Anwendung kam, unverändert geblieben.

Jodwasserstoffsäure.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasserstoff zerfällt, bietet die Erklärung für ihre reduzierenden Eigenschaften. Sie ist also selbst bei hoher Temperatur Quelle für Wasserstoff in statu nascendi. Man verwendet sie in wässeriger Lösung, bei Anwesenheit von Jodphosphonium, Phosphor und in eisessigsaurer Lösung.

Von vornherein sei bemerkt, dafs sie ein ebensogutes Mittel für das Enthalogenisieren vieler Körper wie für deren Desoxydation ist.

Der Zerfall des Jodwasserstoffs geht bei allen Temperaturen, bei denen er gasförmig ist, vor sich und wächst sehr schnell mit steigender Temperatur. Im Wasser ist er so löslich, dafs 1 Vol. Wasser bei 10^0 ca. 450 Vol. des Gases aufnimmt. Die bei 0^0 gesättigte Lösung raucht stark an der Luft und hat fast das spezifische Gewicht 2 (1,99). Beim Erhitzen der Lösung entweicht erst Jodwasserstoff als solcher. Ist die Temperatur der Lösung auf 126^0 gestiegen, so beginnt eine Destillation, das Destillat enthält $57\,^0/_0$ Jodwasserstoff und zeigt das spez. Gew. 1,70. Der Wassergehalt entspricht jetzt fast genau der Formel $HJ + 5H_2O$.

Jodwasserstoffsäure ist auch sehr leicht in Eisessig löslich. Hat man im Einschlufsrohr zu reduzieren, so wird bei nicht zu hoher Temperatur der Druck im Rohr bei Anwendung der Eisessiglösung geringer sein, als wenn wässerige Jodwasserstoffsäure zur Anwendung gelangt wäre.

---

[1] *Ann.* 172. 51.

Die Darstellung der Jodwasserstoffsäure finden wir ausführlich im Abschnitt Jodieren besprochen, wo auch einige weitere in den Rahmen dieses Buches fallende Angaben über sie gemacht sind.

Wässerige Jodwasserstoffsäure färbt sich beim Stehen durch Jodabscheidung dunkel. Will man sie farblos haben, so schüttelt man sie kurz vor dem Gebrauch mit etwas rotem Phosphor.

Enthält ein Produkt nach der Reduktion mit Jodwasserstoff freies Jod, so kann man letzteres durch Zugabe von schwefliger Säure entfernen, oder auch ohne chemische Einwirkung durch Destillation im Wasserdampfstrome übertreiben. Handelt es sich um Entfernung von überschüssigem Jodwasserstoff, so wird man aus ihm durch Wasserstoffsuperoxyd[1] das Jod frei machen, welches jetzt ebenfalls durch einen Dampfstrom übergetrieben wird. Einige Fälle, in denen die Befreiung des Reaktionsproduktes von ihm gröfsere Schwierigkeiten macht, finden wir im weiteren Verlauf dieses Abschnittes.

Die vorzügliche Verwendbarkeit der Jodwasserstoffsäure für Reduktionszwecke ist von Berthelot[2] aufgefunden worden. Er hat sie anfangs ohne jeden Zusatz angewandt. Hierbei wird also, wenn sie ihren Wasserstoff hergiebt, Jod frei. Es wird jodierend wirken, kurzum, den Prozefs sehr ungünstig beeinflussen. Dieser Nachteil wird jetzt durch gleichzeitige Zugabe von Jodphosphonium oder Phosphor zum Reduktionsgemisch vermieden. Wir wollen nun ihre Leistungen kennen lernen, erstens wenn sie ohne jeden Zusatz, zweitens in Anwesenheit von Jodphosphonium und drittens in Gegenwart von Phosphor zur Verwendung kommt.

a) Jodwasserstoffsäure ohne Zusatz.

Berthelot, welcher also anfangs ohne Phosphor arbeitete, sagt von der Methode, dafs sie jedwede organische Verbindung in einen Kohlenwasserstoff überzuführen gestatte, welcher die gleiche Menge Kohlenstoff und die gröfste Menge Wasserstoff enthält. Nach ihm läfst sie sich anwenden: von den Alkoholen und fetten Säuren an bis zu den aromatischen Verbindungen, von den mit Wasserstoff fast gesättigten Äthylenderivaten bis zum Entchloren der höchstgechlorten Verbindungen, und ebenso können mit ihr am Amid, ja am Cyan selbst Wasserstoffadditionen ausgeführt werden.

Sein Verfahren bestand darin, die zu reduzierenden Körper mit einem grofsen Überschufs von starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2) 10 Stunden lang bis 275° zu erhitzen. Er schätzte den unter diesen Umständen entwickelten Druck auf 100 Atmosphären.

Für aromatische Stoffe wandte er bis zu ihrem 100fachen Gewichte an Jodwasserstoffsäure an.

Auf die Art reduzierte er Jodäthyl zu Äthan, Äthylalkohol zu Äthan, Glycerin zu Propan. Methylamin ergab Methan und Ammoniak, Anilin Benzol und Ammoniak u. s. f. Benzol glaubte er bis zum normalen Kohlenwasserstoff C_6H_{14} reduziert zu haben. (Die Arbeiten waren in den Jahren 1867 und 1868 ausgeführt worden.)

---

[1] *Ann.* 289. 301. — [2] *B. Par.* 2. 7. 53 und *J. pr. Ch.* 1. 104. 103.

b) Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium.

KOLBE[1] hatte bereits im Jahre 1861 gefunden, dafs die Benzolderivate Wasserstoff zu addieren vermögen, wenn sie mit Natriumamalgam behandelt werden. Nach ihm hatten auch andere derartige wasserstoffreichere Substanzen dargestellt, aber es stellte sich die vor der erst im Jahre 1866 entwickelten Theorie KEKULÉs höchst merkwürdige Thatsache heraus, dafs die Abkömmlinge höchstens 6 Wasserstoffatome addieren und dabei in Verbindungen übergehen, die mit Leichtigkeit wieder in Benzolderivate übergeführt werden können.

Die ältere KOLBEsche Mitteilung veranlafste nunmehr v. BAEYER,[2] die BERTHELOTschen Versuche bald nach ihrem Bekanntwerden einer Prüfung zu unterziehen, und zwar unter Bedingungen, von denen er annahm, dafs sie für die Reduktion noch günstiger als das Originalverfahren sein würden. Bei dem BERTHELOTschen Verfahren wird also erstens Jod frei, welches sicher für Reduktionswirkungen nicht zuträglich ist, und aufserdem ist Wasser zugegen, welches ebenfalls schädlich wirkt, und diese letztere Schädigung möglichst auszuschliefsen gelingt nur durch Anwendung höchst konzentrierter Säure. Beide Nachteile gedachte er durch Anwendung des Jodphosphoniums zu vermeiden, weil die geringste Menge Jod, die durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure bei dem Reduktionsverfahren frei wird, nach HOFMANNS Versuchen durch den Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodphosphor sofort wieder in Jodphosphonium verwandelt wird.

Obgleich sich das Jodphosphonium bei Reduktionsversuchen in der angegebenen Weise verhält, ist aber sein Reduktionsvermögen wider Erwarten doch viel geringer, als das der Jodwasserstoffsäure. Trotzdem ist es nach BAEYER ein wertvolles Reagens, weil es, ohne Anwesenheit von Jodwasserstoff, bei den Kohlenwasserstoffen die Reduktion gerade so weit führt, wie das Natriumamalgam bei den Säuren. Zum Erhitzen des Jodphosphoniums mit Kohlenwasserstoffen mufs man dickwandige, nicht zu weite Röhren auswählen, weil der Druck in denselben oft sehr beträchtlich wird. Man bringt zuerst die abgewogene Menge von ihm hinein, giefst den Kohlenwasserstoff z. B. darauf und füllt vor dem Zuschmelzen das Rohr mit Kohlensäure, weil sonst beim Erhitzen durch Entzündung des Phosphorwasserstoffs Explosion eintreten kann. Nach der Reduktion findet man es in lange rote Nadeln verwandelt, die wahrscheinlich die Zusammensetzung PJ haben. Diese Zersetzung geht im Rohr bisweilen auch ohne Eintritt einer Reduktion vor sich und hat dann nach der Gleichung:

$$PH_4J = PJ + H_4$$

stattgefunden, wodurch sich der starke Druck erklärt.

Das Jodphosphonium als Zusatz beim Enthalogenisieren mit Jodwasserstoffsäure zur Fortnahme von freiwerdendem Jod hat dann E. FISCHER häufig in seinen bewundernswerten Arbeiten, die sich auf die Harnsäuresynthese beziehen, benutzt. Führen wir zwei dieser Fälle an. Im Verlaufe der Arbeit erhielt er[3] die δ-Dimethylharnsäure aus Bromtheobromin mittels Normalkalilauge u. s. w. Die so dargestellte rohe Säure enthält aber noch eine brom-

[1] *Ann.* 118. 122. — [2] *Ann.* 155. 267. — [3] *B.* 28. 2483.

haltige Substanz, welche trotz ihrer verhältnismäfsig geringen Menge durch Krystallisation oder durch längere Behandlung mit Alkali nicht entfernt werden konnte. Sicher gelingt dagegen ihre Beseitigung durch Reduktion mit Jodwasserstoff. Zu dem Zwecke löst man das Rohprodukt in der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 durch Erwärmen auf dem Wasserbade und fügt dann unter häufigem Umschütteln so lange gepulvertes Jodphosphonium zu, bis die anfänglich durch den Reduktionsvorgang tiefbraun gefärbte Flüssigkeit nur mehr eine schwach gelbe Farbe besitzt. Versetzt man jetzt die klare heifse Lösung mit dem gleichen Volumen heifsen Wassers, so scheidet sich die Dimethylharnsäure sofort als schwach gelb gefärbtes bromfreies Krystallpulver ab.

Um das mit dem Hypoxanthin isomere 8-Oxypurin[1] darzustellen, wird das fein gepulverte 8-Oxy-2.6-dichlorpurin

```
    N==C.Cl                    N==CH
    |   |                      |   |
Cl.C    C.NH       + 4H  =  HC     C.NH      + 2HCl
   ‖    ‖  >CO                 ‖   ‖  >CO
    N---C.NH                   N---C.NH
```

mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 auf dem Wasserbade erhitzt und sodann soviel Jodphosphonium eingetragen, dafs das freiwerdende Jod wieder verschwindet. Nach 15—20 Minuten erwärmt man über freier Flamme unter weiterem Zusatz von Jodphosphonium, bis eine klare fast farblose Lösung entstanden ist. Wird sie auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt das jodwasserstoffsaure Oxypurin als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück.

c) Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Die Idee des Phosphorzusatzes rührt von Lautemann[3] her. Das durch die Reduktion freiwerdende Jod wird mit dem Phosphor sofort zu Jodphosphor zusammentreten, der bei Gegenwart von Wasser, welches durch die wässerige Jodwasserstoffsäure in das Reaktionsgemisch gelangt, sich augenblicklich wieder zu Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure umsetzen wird

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PO_3H_3.$$

Doch laufen namentlich in der Wärme einige Nebenreaktionen[4] her, (so liefert Phosphor mit HJ auf 160° für sich erhitzt Phosphoniumjodid u. s. w.), die den glatten Verlauf dieser theoretisch so schönen Methode wohl etwas zu beeinträchtigen, sie in ihrem grofsen Werte aber nicht ernstlich zu tangieren vermögen. Man wendet gelben und roten Phosphor an, und viele derartige Reduktionen vollziehen sich in offenen Gefäfsen, wenn man die Jodwasserstoffsäure recht konzentriert nimmt. Die dabei aus dem Kühlrohr gasförmig entweichende Säure kondensiert man durch vorgelegtes Wasser.

Man wird im allgemeinen in der Art, wie es v. Baeyer[5] empfohlen hat, arbeiten. Er befestigte auf einem Literkolben einen senkrecht stehenden

[1] *B.* 28. 2483. — [2] *B.* 30. 2213. — [3] *Ann.* 125. 9. — [4] *Cr.* 91. 883.
[5] *B.* 5. 1095.

Kühlapparat mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit einem ⊢-Rohr in Verbindung steht, so dafs man durch den einen verschliefsbaren Schenkel Phosphor in den Kolben werfen kann, während durch den anderen das gebildete Jodwasserstoffsäuregas entweicht. In den Kolben brachte er z. B. etwa 200 g Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 50 g Jodoform, erhitzte bis zum Kochen, trug Phosphor in sehr kleinen Stückchen ein, bis auch bei längerem Kochen die Flüssigkeit sich nicht mehr braun färbte und setzte dann immer abwechselnd 100 g Jodoform und die nötige Menge Phosphor in kleinen Portionen zu, wodurch das Jodoform zu Methylenjodid

$$CHJ_3 + H_2 = CH_2J_2 + HJ$$

reduziert wird, welches durch Destillation gewonnen werden kann.

Liebermann und Topf[1] erhielten z. B. bei 1 stündiger Einwirkung von 80 g Jodwasserstoff und 6 g weifsem Phosphor auf 20 g Anthrachinon reines Anthracenbihydrür

$$C_{14}H_8O_2 + 8H = C_{14}H_{12} + 2H_2O,$$

benutzten aber später[2] hierzu mit gleichem Erfolge roten Phosphor.

Zinsser[3] teilte mit, dafs man, wenn man Benzilsäure mit 4 Teilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° und rotem Phosphor 4 Stunden unter Rückflufs sieden läfst, in guter Ausbeute

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

Diphenylsäure erhält. Später hat dann Klingemann[4] gefunden, dafs die Ausbeute bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels geradezu quantitativ wird. Er verwandte eine Lösung von 50 g Benzilsäure in 200 g Eisessig, die 12—13 g Jodwasserstoffsäure und ebensoviel roten Phosphor enthielt. Nach 1 stündigem Kochen unter Rückflufs war die Reduktion beendet, und fällte er das Reduktionsprodukt aus dem Filtrat durch Wasserzugabe aus.

Fischer[5] erhitzte 1 Teil Trioxyglutarsäure mit 10 Teilen konzentrierter Jodwasserstoffsäure und $^1/_2$ Teil amorphem Phosphor 4 Stunden am Rückflufskühler, verdünnte dann mit Wasser und entfernte den Jodwasserstoff mit Silberoxyd. Die warm filtrierte farblose Lösung wurde durch Salzsäure vom Silber befreit und zum Sirup

$$COOH{-}CH.OH{-}CH.OH{-}CH.OH{-}COOH + 6H$$
$$= COOH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + 3H_2O$$

verdampft, welcher beim Erkalten krystallinisch zur Glutarsäure erstarrte.

Wie man in schwierigeren Fällen das Reduktionsprodukt rein gewinnt, ersehen wir aus folgenden Angaben Fischers.[6] Zur Umwandlung der Mannosekarbonsäure in normale Heptylsäure

$$CH_3{-}(CH.OH)_5{-}COOH + 10H = CH_3{-}(CH_2)_5{-}COOH + 5H_2O$$

werden 35 g Bariumsalz der ersteren Säure mit 250 g Jodwasserstoffsäure

---

[1] *B.* 9. 1201. — [2] *B.* 20. 1854. — [3] *B.* 24. 3556. — [4] *Ann.* 275. 84.
[5] *B.* 24. 1844. — [6] *B.* 22. 373.

vom spez. Gew. 1,27 und 10 g rotem Phosphor 5 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Dann wird die dunkle Lösung mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung, durch Schütteln mit Quecksilber vom Jod befreit, hinterliefs beim Verdampfen 27 g eines Öles, welches viel Jodverbindungen enthielt. Um letztere zu zerstören, wurde das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und in der Kälte unter Umschütteln mit kleinen Mengen von Zinkstaub versetzt. Nachdem das Gemisch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wurde es mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging ein farbloses, leichtes, stark sauer reagierendes Öl über. Das Destillat wurde in der Kälte vorsichtig mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht, dann sofort mit Kohlensäure behandelt und mit Äther extrahiert. Der letztere hinterliefs beim Verdampfen 2 g eines neutralen Öles, welches wahrscheinlich Heptolakton ist. Aus der filtrierten, wässerigen Lösung wurden 7 g heptylsaures Barium gewonnen.

Nach Claus[1] verfährt man zur Reduktion gemischt fett aromatischer Ketone zu Kohlenwasserstoffen so, dafs man 1 Mol. Keton mit einem Drittel seines Gewichtes Wasser sowie seines Gewichtes rotem Phosphor zu einem Brei anrührt, und dann unter gelindem Erwärmen 4—5 Mol. Jod zusetzt, wodurch also die zur Reduktion nötige Jodwasserstoffsäure sich bildet. Nach achttägigem Erhitzen dieses Gemisches im offenen Kolben über freier Flamme — eventuell unter Zugabe einiger Tropfen Wasser — wird das braune ölartige Reaktionsprodukt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt, die von Jod rot gefärbte ätherische Schicht nach dem Abheben entwässert, sodann mit Natrium entjodet und der nach dem Abziehen des Äthers im Wasserbade gebliebene Rückstand über Natrium destilliert und fraktioniert. Man erhält direkt Kohlenwasserstoffe von konstantem Siedepunkt, und zwar in der Regel in einer Ausbeute von 20 bis 25 %, im ungünstigsten Falle von 15 % vom Gewichte des verwendeten Ketons. Er stellte so z. B. Dimethyläthyltoluol aus Dimethylacetyltoluol dar.

$$\begin{matrix} CH_3 & & & CH_3 & \\ \text{(Benzolring)}\;CH_3 & + H_4 = & & \text{(Benzolring)}\;CH_3 & + H_2O. \\ CO & & & CH_2 & \\ | & & & | & \\ CH_3 & & & CH_3 & \end{matrix}$$

Stärkere Wirkungen als durch Kochen in offenen Gefäfsen erreicht man durch Erhitzen der Gemische in Einschlufsröhren. Dieses kann sich z. B. schon bei der Reduktion von Oxysäuren von komplizierterer Konstitution nötig erweisen. So mufste Bucherer,[2] um seine synthetische α-Oxyhexamethenkarbonsäure in Hexahydrobenzoesäure überzuführen,

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 45. 380.
[2] *B.* 27. 1231.

$$\begin{array}{ccc} & C\!<\!\begin{smallmatrix}OH\\COOH\end{smallmatrix} & \\ & | & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array} + 2HJ = \begin{array}{ccc} & C\!<\!\begin{smallmatrix}H\\COOH\end{smallmatrix} & \\ & | & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array} + J_2 + H_2O,$$

sie in Mengen von je 1 g mit 1 g rotem Phosphor und 5 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,27 in zugeschmolzenen Röhren etwa 8 Stunden lang auf 190—200° erhitzen. Aus mehreren vereinigten Reaktionsgemischen konnte alsdann mit Wasserdampf eine Säure übergetrieben werden, die ausgeäthert und schliefslich aus heifsem Wasser umkrystallisiert, sich als Hexahydrobenzoesäure erwies.

Dafs Laktone bei dieser Art der Reduktion ganz so, wie wenn die Laktonbildung nicht stattgefunden hätte, aufgespalten werden, war von vornherein anzunehmen, und zeigt folgende Mitteilung BAMBERGERS.[1] Er erhielt, als er 0,5 g Dihydroisokumarinkarbonsäure

$$C_6H_4\!<\!\begin{array}{l} CH_2-CH-COOH \\ \qquad\quad | \\ CO\!-\!\!-\!O \end{array} + H_2 = C_6H_4\!<\!\begin{array}{l} CH_2-CH_2-COOH \\ COOH \end{array}$$

mit 5 g konstant siedender Jodwasserstoffsäure und 0,25 g Phosphor auf 150° erhitzt hatte, 0,3 g Orthokarbonhydrozimtsäure.

Auf diesem Wege ist es auch möglich, die Karboxylgruppe, die in allen vorangehenden Mitteilungen unreduzierbar erschien, wenigstens in den höheren Fettsäuren zu reduzieren und so diese Säuren in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe überzuführen. Wie nämlich KRAFFT[2] gefunden hat, lassen sich die höheren Glieder der Fettsäurereihe von der Nonylsäure aufwärts durch diese Art der Reduktion in normale Kohlenwasserstoffe überführen. Er beschickt zu dem Zwecke die starkwandige Einschlufsröhre aus strengflüssigem Glase mit je 2—4 g der zu reduzierenden Fettsäure, 3—4 Gewichtsteilen Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7), sowie 0,3—0,4 Gewichtsteilen rotem Phosphor und erhitzt nach dem Zuschmelzen zunächst auf 210—240°, jedoch nicht so hoch und so lange, dafs bei den vorgenannten, für Beendigung des Prozesses ungenügenden Mengen, merkliche Jodmengen frei werden und zersetzend wirken können. Dieses Erhitzen wiederholt man, ohne obige Zeitdauer und Temperaturhöhe wesentlich zu überschreiten, noch 2—3mal, wobei man zwischenein jedesmal behutsam öffnet, um den Phosphor zu erneuern und hierbei zugleich, etwa von der dritten Erhitzung beginnend, auch eine geringe ungefähr gleiche Quantität Wasser zur nachherigen Zersetzung der Phosphorverbindungen unter Regeneration von Jodwasserstoff aus einer Bürette zufliefsen zu lassen. Zum Schlufs der Reaktion schwimmt der Kohlenwasserstoff meist obenauf und kann abgehoben werden; wo nicht, erreicht man dies durch Zugabe von Wasser. Auch kann man ihn mit Äther extrahieren u. s. w.

GRÄBE[3] hatte ursprünglich angegeben, dafs es für Reduktionswirkungen genügt, so viel Jodwasserstoffsäure zu nehmen, dafs der Wassergehalt hin-

---

[1] *Ann.* 288. 11. — [2] *B.* 15. 1687. — [3] *Ann.* 163. 352.

reichend ist, um aus dem sich ausscheidenden Jod und dem Phosphor wiederum Jodwasserstoff und phosphorige Säure zu bilden. Für die Karbazolindarstellung $C_{12}H_{15}N$ benutzte er daher folgende Verhältnisse: 6 g Karbazol, 2 g Phosphor, 7—8 g Jodwasserstoffsäure.

$$C_{12}H_9N + H_6 = C_{12}H_{15}N.$$

Nach den späteren Angaben von LUCAS[1] erhält man aber die höchsten Reduktionsstufen der aromatischen Kohlenwasserstoffe nur bei Anwendung eines bedeutenden Überschusses der reduzierenden Agentien und bei genügend hoher Temperatur. So erhitzte er 1,5 g Anthracen im zugeschmolzenen Rohr mit der gleichen Menge roten Phosphors und etwa 8 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) 12 Stunden auf 250° und erhielt so die höchst mögliche Hydrierungsstufe desselben den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{24}$. Nach 6stündigem Erhitzen war die Wasserstoffanlagerung erst bis zum Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{20}$ fortgeschritten. GRÄBE war bei seinen Versuchen nicht über $C_{14}H_{16}$ hinausgekommen.

Chrysen hat längere Zeit für unreduzierbar durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor gegolten, und zwar nur, weil zu wenig Phosphor angewendet worden war. LIEBERMANN und SPIEGEL[2] gelang die Reduktion, als sie 1 Teil Chrysen mit 1 Teil rotem Phosphor und 5 Teilen Jodwasserstoffsäure (vom spez. Gew. 1,7) 16 Stunden auf 250—260° erhitzten. Das Chrysen war auf diese Art in Chrysenperhydrür übergeführt worden.

Zum Schlufs müssen wir noch die merkwürdige Beobachtung EKBOMS[3] anführen, derzufolge, wenn man das Chlorid der m-Nitrobenzolsulfosäure mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmt, sich wohl seine reduzierende und dehalogenisierende Wirkung gegenüber der Sulfogruppe geltend macht, es dagegen die Nitrogruppen unangegriffen läfst.

$$2\ NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2Cl + 6\,HJ = NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO\text{—}OS\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 + 2\,HCl + 2\,H_2O + 3\,J_2.$$

Noch seltsamer ist, dafs, wenn man das so erhaltene m-Dinitrodiphenyldisulfin seinerseits wiederum in Eisessig löst und mit stärkerer Jodwasserstoffsäure (1,5 spez. Gew.) auf dem Wasserbade von neuem erwärmt, auch jetzt die Nitrogruppen intakt bleiben, die noch am Schwefel sitzenden 2 Sauerstoffatome dagegen herausgenommen werden,

$$NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO\text{—}OS\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 + 4\,HJ = NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}S\text{—}S\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 + 2\,H_2O + 2\,J_2,$$

so dafs man das Dinitrodiphenyldisulfid erhält.

Kaliumsulfhydrat siehe Schwefelwasserstoff.

---

[1] *B.* 21. 2510. — [2] *B.* 22. 135. u. 23. 1143.
[3] *B.* 24. 337.

Kupfer.

Man ist bisher gewohnt, die Reduktion von Nitrokörpern in sauren Lösungen mit in Säuren löslichen Metallen wie Zink, Zinn, Eisen auszuführen. Doch soll auch Kupfer[1] hierfür besonders geeignet sein, wobei es zugleich den grofsen technischen Vorteil bietet, hernach aus der Lösung elektrolytisch bequem wieder gewinnbar zu sein. So wirken 3,81 Teile Kupfer, 6 Teile HCl von 38 $^0/_0$ und 12,3 Teile Nitrobenzol unter inniger Mischung am Rückflufskühler aufeinander unter Erwärmung ein und liefern in fast quantitativer Ausbeute Anilin. Zum m-Phenylendiamin kommt man mittels einer Mischung von 16,8 Teilen m-Dinitrobenzol, 7,62 Teilen Kupfer und 12 Teilen Salzsäure.

Lävulinsäure.

Die Lävulinsäure gehört zu den Stoffen, die öfters in Patenten als Reduktionsmittel empfohlen worden sind. So soll man 3 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natrium[2] mit 160 Litern Wasser, 60 kg Natronlauge von 40^0 B. und 15 kg Lävulinsäure bis zur beendeten Farbstoffbildung kochen und diesen dann durch Kochsalz und Essigsäure abscheiden.

Magnesium.

Magnesium, in Pulver oder Bandform, ist bisher wenig zur Reduktion organischer Körper verwendet worden. Baeyer[3] liefs es auf Säurechloride wirken, die zu dem Zwecke mit Eisessig gemischt oder in demselben gelöst werden. So wurde Phtalylchlorid in etwa der 20fachen Menge Eisessig gelöst und allmählich die Hälfte des Gewichtes Magnesium zugegeben, indem Sorge getragen wurde, dafs ein Teil der Essigsäure krystallisiert blieb. Durch Neutralisation und Schütteln mit Äther wurde schliefslich ein Öl erhalten, das durch Destillation mit auf 180^0 erhitzten Wasserdampf als Hauptprodukt Phtalaldehyd $C_6H_4<^{CHO}_{CHO}$ lieferte.

Natrium.

Natrium sowohl wie Natriumamalgam sind viel verwendete Reduktionsmittel. Die aufserordentlich heftige Wirkung des Natriums auf Wasser läfst seine Anwendung in wässerigen Flüssigkeiten ausgeschlossen erscheinen, weshalb es bei diesen in Form seines Amalgams benutzt wird. Man verwendet dagegen das Natrium in Lösungen von Alkoholen aller Art, sowie in Gegenwart von Äther

Zum Zerkleinern des Natriums hat zuerst Hofmann[4] eine Presse konstruieren lassen, sie ist von verschiedenen Seiten verbessert worden, so auch von E. Fischer. Schliefslich hat ihr Beckmann[5] die Gestalt gegeben, welche die Figur 113 zeigt. Sie besteht aus einem Prefsstock mit zwei Aus-

---

[1] *Franz. Brev.* 313599. — [2] *D. R.-P.* 48528. — [3] *B.* 2. 99.
[4] *B.* 7. 534. — [5] *B.* 28. 322.

buchtungen, deren untere den Prefscylinder aufnimmt, während die obere als Führung für die mit dem Prefsbolzen verbundene Schraubenspindel dient, welche durch einen balanceförmigen Querarm *a a* auf und ab bewegt werden kann.

Während bei älteren Konstruktionen die Schraubenspindel und der Prefsbolzen *a* aus einem Stück gefertigt waren und sich zusammen drehten, sind diese Teile jetzt nicht mehr verbunden, sondern unabhängig voneinander drehbar. Dadurch wird erreicht, dafs der Prefsbolzen sich beim Drehen der Schraubenspindel nur auf und nieder bewegt, wenn Natrium geprefst wird.

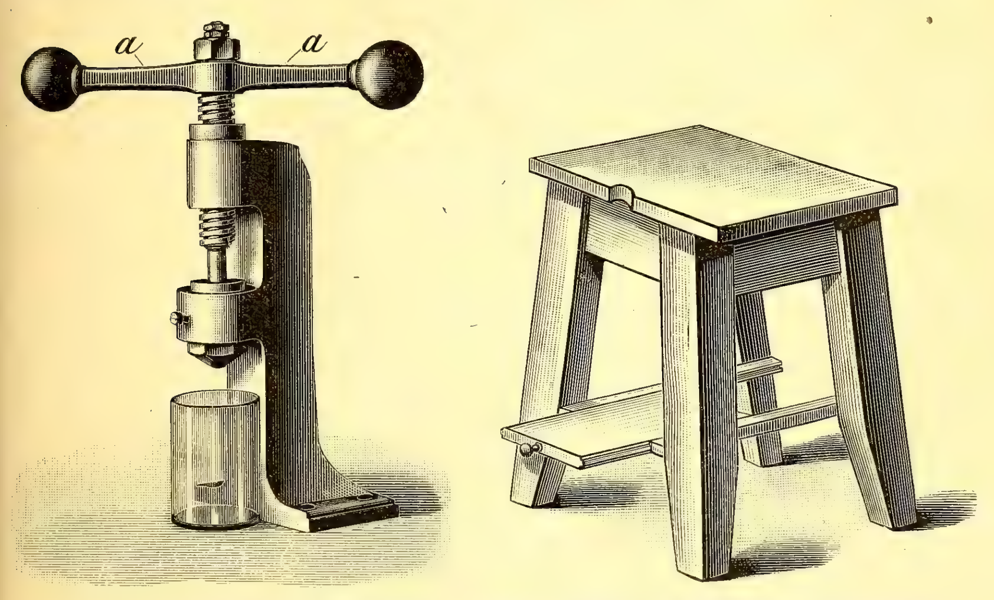


Fig. 113. Natriumpresse nach BECKMANN. Fig. 114. Tisch zum Befestigen der Natriumpresse.

Irgend welche in den zu pressenden Metallen (Natrium, Kalium, Lithium) vorhandene Verunreinigungen, wie z. B. Teile der vielleicht nicht völlig entfernten oxydierten äufseren Kruste können sich nicht mehr in den Prefscylinder einfressen, wie es bei der drehenden Bewegung des früheren Prefsbolzens geschah.

Der Prefscylinder ist auch jetzt aus 2 Teilen gefertigt. Falls die Prefsöffnung sich durch Unreinigkeiten des Metalls verstopft, kann der untere Teil mit Hilfe eines beigegebenen Schraubenschlüssels leicht abgeschraubt werden, während man den oberen Teil mit einem zweiten beigegebenen gegabelten Schlüssel festhält.

Man braucht dann blofs durch Einlegen des unteren Teiles in Alkohol aus diesem das Metall zu lösen, wodurch gewöhnlich auch die die Öffnung verstopfende Unreinigkeit entfernt wird, um nach dem Wiedereinschrauben mit dem Pressen des im Presscylinder verbliebenen Natriums fortfahren zu können. Auch kann man durch Auswechseln des Unterteiles gegen solches mit anderer Öffnung leicht einen Natriumfaden oder Band von anderen Dimen-

sionen erzielen. Sowohl der Prefscylinder als auch das diesen umgebende Gufsstück des Pressenständers und dieser selbst sind stärker als früher hergestellt, so dafs ein vorgekommenes Ausweiten des Cylinders und Reifsen des Gufsstückes oder des Pressenständers nunmehr ausgeschlossen sind.

Die Presse wird am vorteilhaftesten auf einem niederen soliden Holztischchen (vgl. Figur 114 auf Seite 975) am Rand so aufgeschraubt, dafs der Querarm der Presse *a a* für den Pressenden in bequemer Höhe liegt und Gefäfse von beliebiger Form und Gröfse unter die Prefsöffnung gebracht werden können. Durch Hervorziehen eines im Unterteil des Tisches angebrachten Schiebers erhält man eine bequeme Unterlage zum Aufstellen der Gefäfse. Den Tisch selbst befestigt man an Wand und Fufsboden. Während des Nichtgebrauches der Presse entfernt man den Prefscylinder, bringt an seine Stelle ein mit Paraffinöl gefülltes in einem Kork steckendes Glasröhrchen an und läfst den Prefsbolzen soweit nieder, dafs er vom Öl bedeckt bleibt.

Auf folgendem Wege kommt man auch ohne maschinelle Vorrichtung zu sehr fein verteiltem Metall. Man erwärmt Natrium, das sich in einer Kochflasche mit Petroleum übergossen befindet, bis auf ca. 120°. Die verkorkte Flasche wird kräftig umgeschüttelt und nach Entfernung des Stöpsels an einen vor Erschütterung geschützten Ort gestellt. Nach dem Erkalten hat dann das Metall seine feine Granulierung beibehalten. Geht man beim Erhitzen erheblich über 120° hinaus, so backt aber das fein verteilte Natrium beim Erkalten wieder zusammen. Levy und Andreocci[1] behaupten, dafs bei Anwendung von geschmolzenem Paraffin an Stelle von Petroleum ein noch feiner verteiltes Produkt erhalten wird, während andere[2] Xylol für besonders geeignet erklären. Nach dem Schütteln wird das Paraffin u. s. w. abgegossen und der Rest mit auf 50° erwärmtem Petroläther fortgenommen. Man bewahrt das Metall dann auch nach ihnen am besten unter niedrig siedendem Ligroin auf, um es vor dem Gebrauche schnell trocknen zu können.

Abfälle, die bei der Benutzung des Natriums durch Beschneiden des käuflichen Produkts so reichlich erhalten werden, schmilzt man in einem emailliertem Eisentopf unter Toluol zusammen. Man erhält so alles in ihnen vorhandene Natrium in Form eines blanken Regulus.[3]

a) Natrium und Äthylalkohol.

Reduktionswirkungen mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung erzielt man am besten so, dafs man das Natrium in die kochende Lösung einträgt. Schon v. Baeyer[4] hat das Verfahren zur Reduktion des Chloroxindolchlorids zu Indol verwendet. Auch Wischnegradsky[5] kam so vom Äthylpyridin zum Hexahydroäthylpyridin.

---

[1] *B.* 21. 1464. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 54. 116.

[3] Es sei hier gestattet darauf hinzuweisen, dafs irgendwie gröfsere Mengen Natrium auf Wasserzusatz furchtbar explodieren. So verunglückte in einem dem Verfasser bekannten Laboratorium ein Diener dadurch, dafs er Wasser in eine Flasche laufen liefs, auf deren Boden mit dem bekannten grauen Überzuge bedeckte Natriumscheiben lagen, mit denen gröfsere Äthermengen unter öfterem Nachwerfen neuer Scheiben lange Zeit getrocknet waren. Man beseitigt Natriumreste gefahrlos durch Aufwerfen auf ein Kohlenfeuer in einem gut ziehenden Ofen.

[4] *B.* 12. 459. — [5] *B.* 13. 2401.

Diese Reaktion ist aber erst 14 Jahre später durch LADENBURG[1] zu einer Methode von allgemeiner Anwendbarkeit geworden, der die für ihre Ausführbarkeit notwendigen Kautelen festgestellt hat. Es sei von vornherein bemerkt, dafs für sie nur absoluter Alkohol zu brauchen ist. Schon 96prozentiger Alkohol macht die Erfolge auf diesem Wege zu recht unbefriedigenden, und manche Reduktionen erweisen sich in seiner Gegenwart geradezu als unausführbar.[2] Es scheint auch wesentlich zu sein, den absoluten Alkohol in möglichst geringem Überschufs zu nehmen und dafür zu sorgen, dafs die Temperatur fortwährend die des Siedepunktes der alkoholischen Lösung ist.

Der erste grofse Erfolg der Methode war der, dafs sie eine mühelose Aufspaltung des Cyanrestes —CN in den Amidrest $—CH_2—NH_2$ gestattet. Damit hat sie einen ganz neuen, und was höchst wichtig ist, kaum Schwierigkeiten bietenden Weg zur Darstellung von Aminen, Diaminen u. s. w. eröffnet, denn, wenn das Ausgangsmaterial zwei Cyangruppen enthält, werden eben beide reduziert.

Zur Darstellung des Pentamethylendiamins aus Trimethylencyanid verfuhr LADENBURG so, dafs er letzteres in der 8fachen Menge absoluten Alkohols löste und nach und nach 4 Teile Natrium unter Ausschlufs von Feuchtigkeit eintrug.

$$NC—CH_2—CH_2—CH_2—CN + 8H = H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2.$$

Während so das Pentamethylendiamin leicht zugänglich geworden ist, war es nach den bis zu diesem LADENBURGschen Verfahren verwendeten anderen Reduktionsmethoden nur spurenweise zu erhalten.[3] Die erste Überführung von Cyaniden in Amide durch Wasserstoff in statu nascendi hatte schon MENDIUS[4] ausgeführt, indem er von der Blausäure zum Methylamin

$$NCH + H_4 = H_2N—CH_3$$

kam. Ihm dienten alkoholische Salzsäure und Zink als Wasserstoffquelle, aber das Verfahren liefert so ungenügende Ausbeuten, dafs es als Darstellungsweise für Amine nicht in Betracht kommen kann. So hat es denn alles in allem ungefähr 40 Jahre gedauert, bis für eine in ihrer Wichtigkeit nie zu verkennende Reaktion der richtige Weg der Ausführung gefunden worden ist.

Von besonderem Werte erweist sich die Methode ferner zum Hydrieren einringiger Körper.

Zur Umwandlung von Pyridin in Piperidin löste er[5] in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückflufskühler verbunden war, 20 g Pyridin in 150 g absolutem Alkohol und erwärmte auf dem Wasserbade

```
        CH                        CH2
  HC ╱      ╲ CH            H2C ╱      ╲ CH2
    ‖        |    + H6 =       |        |        .
  HC ╲      ╱ CH            H2C ╲      ╱ CH2
        N                         NH
```

[1] *B.* 27. 78. — [2] *B.* 27. 1465. — [3] *B.* 16. 1151. — [4] *Ann.* 121. 129.
[5] *Ann.* 247. 80.

Dann trug er nicht zu langsam 75 g in Stücke zerschnittenes und unter trockenem Äther aufbewahrtes Natrium ein. Sobald die Reaktion träge wurde oder sich Natriumalkoholat ausschied, setzte er Alkohol zu, und führte die Reaktion überhaupt so schnell als möglich zu Ende. Ist alles Natrium verbraucht, so läfst man erkalten, fügt etwa das gleiche Volum Wasser zu und destilliert vorsichtig aus einem Bade ab. Das gebildete Piperidin geht fast vollständig mit dem Alkohol über. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wird das Destillat zur Trockne gedampft. Die Ausbeute ist so gut wie theoretisch.

Zur Reduktion des α-Lutidylalkins[1] zu α-Lupetidylalkin

$$C_5H_4N-CH_2-CH_2-CH_2OH + H_6 = C_5H_9NH-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

wurden 50 g Natrium, welches in einem geräumigen, mit Rückflufskühler versehenen Kolben erhitzt wurde, mit der heifsen Lösung von 13 g Base in der 10fachen Menge absoluten Alkohols übergossen und, sobald die Reaktion träge wurde, heifser absoluter Alkohol zugegeben. Nachdem alles Natrium verschwunden war, ward der durch Wasser zerlegte Kolbeninhalt von Alkohol vollständig befreit, mit Äther mehrfach ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Der zurückgebliebene braune Sirup ward der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, wobei fast alles zwischen 230 und 237° überging. Bei nochmaliger Destillation ging die Base ziemlich vollständig zwischen 232—234° über. Die Analyse führte zu der erwarteten Zusammensetzung $C_8H_{17}NO$.

Für die vorzüglichen Ausbeuten, die man erhält, sei angeführt, dafs 99 g reines, aus dem Quecksilbersalz abgeschiedenes Pikolin bei der Hydrierung 139 g ganz trockenes Pipekolinchlorhydrat, d. h. 96% der theoretisch möglichen Ausbeute lieferten.

Die ausgezeichneten Erfolge dieser Methode in der Pyridinreihe werden jedoch in der Chinolinreihe nicht erzielt. Wohl lassen sich Chinolin und Chinaldin so reduzieren, aber die Resultate sind nicht so gut, wie wenn man zu dieser Reduktion Zinn und konzentrierte Salzsäure benutzt, und Methner[2] fand bei seinen Versuchen zur Reduktion von Vinylchinolin $C_9H_6N-CH=CH_2$, dafs sie mit Natrium und Äthylalkohol überhaupt nicht ausführbar ist, sondern nur nach der zweiten Methode gelingt.

Ist das Ausgangsmaterial ein noch komplizierteres, welches bei dieser Methode zu Nebenreaktionen aller Art Veranlassung geben kann, so werden ebenfalls die Resultate nicht übermäfsig gut sein können. So erhielt Dubke[3] bei seinen Versuchen, ein Dimethylstilbazol zum Dimethylstilbazolin zu reduzieren

```
        C—CH3                                   C<H
                                                  CH3
HC╱    ╲CH                               H2C╱    ╲CH2
  ║      |          + H6   =                |      |
H3C—C╲  ╱C—CH=CH—C6H5                 H>C╲      ╱C<H
       N                             H3C    N      CH=CH—C6H5
                                            |
                                            H
```

[1] *B.* 24. 1673. — [2] *B.* 27. 2692. — [3] *B.* 27. 83.

aus 10 g Ausgangsmaterial nur so viel Reduktionsprodukt, dafs es eben zu einer Analyse langte. Man darf also auch Reaktionen sozusagen nicht überanstrengen.

Hingegen bewährt sich die Methode wieder bei der Hydrierung von Benzolderivaten, wie z. B. Oxykarbonsäuren, obwohl Benzol selbst doch nur sehr schwer hydriert wird.

So reduziert Einhorn[1] 5 kg m-Oxybenzoesäure bei Siedetemperatur in einer Lösung von 245 kg Äthylalkohol mit 25 kg Natrium. Hierbei findet zunächst durch Ausscheidung eines Salzes eine Trübung statt, allmählich wird jedoch die Flüssigkeit, indem sich das Salz auflöst, wieder klar. Nach beendeter Einwirkung verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und fügt so viel Schwefelsäure hinzu, dafs die Masse eben noch alkalisch reagiert. Hierauf wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert, und sofort wieder mit Soda alkalisch gemacht. Man fügt in der Kälte nun Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung zu, um unveränderte m-Oxybenzoesäure eventuell zu zerstören, säuert unter Zugabe von wenig Bisulfitlösung mit Schwefelsäure an und sättigt die Flüssigkeit mit Natriumsulfat. Beim Ausäthern erhält man jetzt die Hauptmenge der gebildeten Hexahydro-m-oxybenzoesäure

$$C_6H_4(COOH)(OH) + H_6 = C_6H_{10}(COOH)(OH)$$

in Form eines Öles, während sich der Rest nach dem Einengen der sauren Flüssigkeit durch abermalige Extraktion gewinnen läfst. Das ölige Reaktionsprodukt, dessen Menge 4,5—5 kg beträgt, wird durch Zugabe eines Gemisches von Essigester und Benzol fest, worauf es aus Essigester umkrystallisiert wird. (Hier ist also trotz der starken Wasserstoffanlagerung die Hydroxylgruppe unverändert geblieben, welche dagegen durch Jodwasserstoffsäure, ohne dafs Hydrierung des Kerns stattgefunden hätte, reduziert worden wäre.)

Nach Perkin und Sudborough[2] kann man aus Säurechloriden leicht und in befriedigender Weise Aldehyde und Alkohole erhalten, wenn man Säurechloride in feuchter ätherischer Lösung mit Natrium reduziert. Sie kamen z. B. so vom Butyrilchlorid zum Butylaldehyd und Butylalkohol, vom Benzoylchlorid zum Benzylalkohol, vom o-Toluylchlorid zum o-Tolylalkohol.

b) Natrium und Amylalkohol (Kaprylalkohol).

Weit stärker reduzierend, bezw. wasserstoffanlagernd als in äthylalkoholischer wirkt Natrium in amylalkoholischer Lösung. Diese Methode ist von Bamberger ausgearbeitet.

Hier zeigt sich also wieder jene Erscheinung, die schon öfters im Buche als das „Abtönen der Reaktionen“ bezeichnet worden ist. Das Prinzip der

---

[1] *D. R.-P.* 81443. — [2] *B.* 29. R. 662.

Reaktion bleibt das gleiche, nur verstärkt oder vermindert man ihre Leistung durch Anwendung eines homologen oder isologen Körpers. Über die Reduktionswirkung des Natriums in siedendem Methylalkohol ist bisher nicht viel bekannt, obgleich es sehr wohl möglich ist, dafs sie in empfindlichen Fällen der in äthylalkoholischer Lösung vorzuziehen sein wird, da in ihr die Temperatur niedriger bleibt. Im siedenden Methylalkohol mufs die Wasserstoffeinwirkung bezw. Addition schon bei etwa 66° vor sich gehen, im siedenden Äthylalkohol vollzieht sie sich bei etwa 79°, im Amylalkohol ist diese Temperatur höher als 132°. Denn die Siedepunkte aller drei werden ja durch die in ihnen gelösten Stoffe höher liegen als die der reinen Alkohole. Vereinzelt sind auch zur weiteren Verstärkung der Reaktion Oktylalkohol und andere hochsiedende Isomere benutzt worden.

Schon beim Ausschütteln mit Amylalkohol hatten wir Verunreinigungen von ihm zu erwähnen, die dieses stören. Auch hier macht sich sein Gehalt an solchen manchmal in lästiger Weise geltend. KONEK[1] beobachtete, dafs, wenn man als rein bezogenen Amylalkohol mit Natrium kocht, ununterbrochen aus dem Kühler ein basisches Gas entweicht. Als er dieses Salzsäure passieren liefs, vermochte er aus 800 g verarbeitetem Amylalkohol nur 0,1 g salzsaures Salz zu erzielen.

Sehr eingehend haben sich dann BAMBERGER und EINHORN[2] mit dem Gegenstand beschäftigt.

Der Basengehalt des technischen „reinsten" Amylalkohols ist, worauf auch schon früher von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde, wie sie fanden, je nach der Provenienz sehr wechselnd; während sie jahrelang mit einem Präparat gearbeitet haben, welches Basen gar nicht oder spurenweise enthielt, konnten sie aus dem zu anderen Zeiten aus verschiedenen Quellen bezogenen Amylalkohol ungefähr 0,1 % alkalischer Substanzen extrahieren.

Unter diesen basischen Substanzen vermochten sie sicher Pyridin und namentlich 2,5 Dimethylpyrazin

```
            N
   CH ⁄   ⩘ C—CH₃
      |      |
H₃C—C ⩘   ⁄ CH
            N
```

nachzuweisen, neben denen wohl noch ein Gemisch von Homologen dieser Körper vorhanden ist.

Als Beispiel für die störenden Wirkungen der Verunreinigungen giebt EINHORN[3] an, dafs bei der Reduktion der o-Diäthylbenzylaminkarbonsäure mittels Natrium und siedendem Amylalkohol dieser von den genannten Basen frei sein mufs, weil sich sonst die entstehende cis-Hexahydrodiäthylbenzylaminkarbonsäure nicht isolieren läfst.

Die bei diesen Reduktionen erhaltenen basischen Produkte wird man so gewinnen, dafs man den Amylalkohol mit saurem Wasser wiederholt aus-

---

[1] *B.* 28. 1638. — [2] *B.* 30. 224. — [3] *Ann.* 300. 165.

schüttelt. Sind die reduzierten Körper saurer Natur, so kann man sie direkt in Form ihrer Natriumsalze mit Wasser ausschütteln. Den der wässerigen Flüssigkeit anhaftenden Amylalkohol treibt man mit Wasserdampf über. Hat man ein neutrales Reduktionsprodukt erhalten, so wird man das aus dem Natrium entstandene Ätznatron mit Wasser ausschütteln, den Amylalkohol trocknen, und nun möglichst weit direkt oder in der Luftleere abdestillieren, wobei man ebenfalls den letzten Rest schliefslich mit Wasserdampf übertreibt.

Weil Natrium im Amylalkohol zu Boden sinkt, wodurch leicht ein Springen der Gefäfse herbeigeführt wird, empfiehlt Tafel[1] zur Vermeidung dieses Übelstandes den Boden des Kolbens durch Einwerfen von grobem Sand oder dergleichen vor direkter Berührung mit dem Metall zu schützen.

Zuerst hat Bamberger[2] die Methode für die Hydrierung von Naphtalinderivaten verwendet, und ihr die Form gegeben, die zu reduzierende Substanz in Amylalkohol zu lösen, und diese Lösung in siedendem Zustande und in kontinuierlichem Strahl zur Gesamtmenge des zur Reduktion bestimmten Natriums hinzufliefsen zu lassen. Das letztere befindet sich in Form dünner Scheiben in einem geräumigen, möglichst langhalsigen und mit gut funktionierendem Kühler versehenen Kolben. Die Reaktionstemperatur wird bis zum Verschwinden der letzten Natriumpartikel beim Siedepunkt des Amylalkohols erhalten.

Bamberger bemerkt ausdrücklich, dafs die hydrierten Basen auch entstehen, wenn man das Natrium allmählich in die kochende alkoholische Lösung einträgt, jedoch in erheblich geringerer Menge. Wendet man dabei Äthylalkohol an, so sinkt die Ausbeute auf ein Minimum herab, und der weitaus gröfste Teil des angewendeten Naphtylamins geht z. B. unverändert aus dem Reduktionsprozefs hervor.

Die Verarbeitung des Gemisches empfahl er anfangs in folgender Weise vorzunehmen:

Nachdem das Natrium, von welchem das Anderthalb- bis Zweifache der von der Theorie geforderten Menge angewandt wird, sich aufgelöst hat — bei Anwendung von 15 g, denen in der Regel 150 g Amylalkohol entsprechen, sind dazu etwa 30 Minuten erforderlich —, wird die noch heifse Flüssigkeit in Wasser gegossen, die leichtere Schicht abgehoben, mit Pottasche getrocknet, der Amylalkohol mit Benutzung eines Kolonnenaufsatzes abdestilliert und der Rückstand entweder durch Krystallisation oder fraktionierte Destillation gereinigt. Die Ausbeuten schwanken zwischen 40 und 80 % der Theorie, in vereinzelten Fällen erreichen sie fast die theoretische Zahl.[3]

Später hat er[4] angegeben, dafs man auch beim Eintragen des Natriums, und zwar in Portionen von je 4—5 g, in die siedende Lösung zum Ziele komme, ja, dafs diese Art zu arbeiten unstreitig zweckmäfsiger ist, als das Einfliefsenlassen der amylalkoholischen Lösung zur Gesamtmenge des Natriums, weil letzteres so langsamer und ergiebiger zur Wirkung komme. Nur in denjenigen Fällen, in welchen die entstehende Hydrobase zu unbeständig ist, um längeres Erhitzen auf 130° ohne Gefahr zu ertragen, dürfte es ratsamer

[1] *B.* 20. 250. — [2] *B.* 20. 2916. — [3] *B.* 20. 3075. — [4] *B.* 22. 944.

sein, das gesamte Natrium auf einmal in Reaktion zu bringen. In jedem Falle aber mufs man gegen das Ende der Operation, sobald die Auflösung des Metalls anfängt, träge zu werden, durch nachträglichen Zusatz kochenden Amylalkohols der Reaktion zu Hilfe kommen.

Die Hydrierung des 1,5-Naphtylendiamins geschah also z. B. so: 14 g der Base wurden in 200 g kochendem Amylalkohol gelöst und mit 18—20 g in Scheiben geschnittenen Natriums in Portionen von je 4—5 g versetzt. Dabei schlug die anfangs dunkelrote Farbe der Flüssigkeit in ein helleres Braun um. Da das salzsaure Salz des entstandenen 1,5-Tetrahydronaphtylendiamins

H NH$_2$ — H H.NH$_2$

H H — H H$_2$

$+ H_4 =$

H H — H H$_2$

NH$_2$ H — NH$_2$ H$_2$

in Wasser sehr leicht, in Amylalkohol aber äufserst schwer löslich ist, konnte ihm die hydrierte Base durch öfteres Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser quantitativ entzogen werden.

Über den Wert seines Hydrierungsverfahrens im Verhältnis zu dem bis dahin fast ausschliefslich hierfür verwendeten Jodwasserstoff äufsert sich Bamberger, dafs sein Verfahren vor der Anwendung dieses folgende Vorteile bietet. Man operiert in offenen Gefäfsen, kann gröfsere Quantitäten auf einmal in Angriff nehmen und erreicht — wenn auch nicht ausnahmslos — die gleichen Resultate wie mit jenem. So gelingt es ohne Schwierigkeit, in das Phenanthren 4 Wasserstoffatome einzuführen, zu welchem Zwecke man sonst den Kohlenwasserstoff 6—8 Stunden im Einschlufsrohr mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220—240^0 erhitzen mufste. In vereinzelten Fällen beobachtet man sogar Reduktionswirkungen, zu welchen das Jodwasserstoffverfahren überhaupt nicht befähigt ist. So nimmt das Reten, welches der genannten Säure bei 100^0 widersteht, durch Natrium und Amylalkohol 4 Atome Wasserstoff auf, und wird das der Hydrierung bisher gänzlich unzugängliche Diphenyl, welches durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 280^0 nicht beeinflufst wird, nach diesem Verfahren mit Leichtigkeit zu mehr als 70$^0/_0$ in ein flüssiges Tetrahydroderivat übergeführt.

Anthracen nimmt so nur 2 Atome Wasserstoff auf, während Jodwasserstoff und Phosphor eine vollständige Hydrierung ermöglichen, und auf dem Gebiete der einringigen, so sehr viel schwieriger reduzierbaren Kohlenwasserstoffe sollte die Methode nach anfänglicher Meinung überhaupt ihren Dienst versagen.

Dieses letztere trifft nun nur ganz bedingt zu. Wenn wohl Benzol selbst so nicht hydriert werden kann, werden doch viele seiner Abkömmlinge leicht in wasserstoffreichere Produkte übergeführt, so z. B. die Benzoesäure, deren Hexahydroderivat überhaupt erst auf diesem Wege im Jahre 1892 leicht zugänglich geworden ist.

Die Untersuchung der in alkalischer Lösung entstehenden Reduktionsprodukte aromatischer Karbonsäuren, zu der wir jetzt kommen, hat allgemein ergeben, dafs sich der Reduktionsvorgang in 3 Phasen vollzieht, indem stufen-

weise Di-Tetra- und Hexahydroderivate entstehen. Je nach der Art des Reduzierens gelingt es, den Prozefs in einer dieser Phasen festzuhalten, und meistens auch die minder in die höher hydrierten Säuren überzuführen. Nach v. BAEYERS[1] Untersuchungen liefern z. B. Phtalsäure und Terephtalsäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur Dihydrosäuren, in der Wärme dagegen Tetrahydroderivate, und diese lassen sich wiederum durch weiteres Kochen mit demselben Reduktionsmittel in Hexahydrosäuren überführen. Ferner wird nach den Untersuchungen EINHORNS[2] die $\Delta^{4,6}$-Dihydrobenzoesäure durch Kochen mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung zur Δ^{1}-Tetrahydrobenzoesäure reduziert, während nach ASHANS[3] bei der Reduktion der Benzoesäure mit demselben Mittel unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure direkt die Δ^{2}-Tetrahydrobenzoesäure entsteht und MARKOWNIKOFF[4] gezeigt hat, dafs sich sogar in beträchtlicher Menge Hexahydrobenzoesäure bildet, wenn man die Lösung mit Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung reduziert.

Sehen wir also nun zuerst die Versuche an, die zu der jetzt so bequem erhältlichen Hexahydrobenzoesäure führen sollten, aber viele Jahre lang nicht einmal das zur sicheren Feststellung ihrer Formel genügende Material lieferten. Im Jahre 1861 wies KOLBE in einer kurzen Notiz bereits darauf hin, dafs die Benzoesäure in sauren Lösungen durch Natriumamalgam zu einer öligen Säure reduziert werden kann.[5] Bei der Fortsetzung dieser Arbeit erhielt HERMANN eine von ihm Benzoleinsäure genannte Säure, indem er auf die kochende Lösung der Benzoesäure unter Zuleiten von Salzsäure Natriumamalgam wirken liefs. HERMANN beschreibt[6] seine Säure als eine ölförmige, schwere Flüssigkeit von starkem Valeriansäuregeruche und schwach sauren Eigenschaften. Nach der Analyse ihres Äthylesters gab er ihr die Formel der Tetrahydrobenzoesäure, $C_7H_{10}O_2$. Augenscheinlich hatte HERMANN sehr wenig Substanz in Händen. R. OTTO glaubte die gleiche Säure unter den Spaltungsprodukten der Benzilursäure erhalten zu haben. Diese Säure erhielt er bei der Reduktion der Hippursäure mittels Natriumamalgam. Er nimmt für sie wegen ihrer Spaltung beim Kochen mit Ätzkali in Glykokoll, Benzylalkohol und Benzoleinsäure die wenig wahrscheinliche Formel $C_{16}H_{21}NO_4$ an, und beschreibt sie als einen sehr unbeständigen krystallinischen Körper, der beim Umkrystallisieren in Benzoesäure übergeht.

MARKOWNIKOFF[7] versuchte dann ebenfalls mit wenig Erfolg nach HERMANNS Verfahren zur Hexahydrobenzoesäure zu kommen. Auch langdauerndes Kochen der Benzoesäure mit Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung gab keine besseren Resultate. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 280° führt die Benzoesäure in Kohlenwasserstoffe über, wie schon BERTHELOT gefunden hat. Nach mehrmals mifsglückten Versuchen wandte er sich dann zu einem anderen Reduktionsmittel, dem metallischen Natrium in Lösungsmitteln bei hoher Temperatur.

Als Lösungsmittel nahm er zuerst siedenden Eisessig und dann Amylalkohol. Später verwandte er den Kaprylalkohol. Bei seiner Anwendung hat man die Möglichkeit, die Temperatur der Reaktion um ca. 50° weiter zu erhöhen, was auf die Ausbeute und die Reinheit des Produktes gut wirkt.

---

[1] *Ann.* 258. 157. — [2] *B.* 26. 457. — [3] *B.* 24. 1865. — [4] *B.* 25. 886.
[5] *Ann.* 118. 120. — [6] *Ann.* 132. 75. — [7] *B.* 25. 3356.

Leider kann dieser Alkohol aber wegen der Bildung komplizierter Kondensationsprodukte nicht zu mehrmaligem Gebrauch dienen. Mit Amylalkohol bildet sich neben den Hydrosäuren eine bedeutende Menge Baldriansäure, augenscheinlich durch die Oxydation des Alkohols in Gegenwart von Alkali, worauf hinzuweisen hier nicht unterlassen sein soll. Er kam dann, indem er sich an die Vorschriften BAMBERGERS hielt, schliefslich zur Hexahydrobenzoesäure. Unveränderte Benzoesäure trieb er aus dem Reduktionsgemisch mit Wasserdämpfen über. Das nun bleibende ölige Säuregemisch reinigte er durch fraktionierte Destillation, die ihm schliefslich die in reinem Zustande gut krystallisierende Hexahydrobenzoesäure lieferte. (Beim Natriumamalgam werden wir aber sogleich eine Reduktionsmethode der Benzoesäure kennen lernen, die in weit bequemerer Form zwar nur bis zur Tetrahydrosäure führt, deren Überführung auf indirektem Wege in die Hexahydrosäure aber keine Schwierigkeiten bereitet.)

Während also $C_6H_5—COOH$ nach diesem Verfahren hydrierbar ist, versagt die Methode völlig bei $C_6H_5—NH_2$. Anilin[1] wird sogar, wenn man es in Oktylalkohol löst, nicht durch Natrium reduziert.

Wenn auch Anilin auf diesem Wege nicht hydrierbar ist, so gelingt es doch sehr wohl mit der o-Anilinsulfosäure, d. i. der Sulfanilsäure. Diese Versuche sind von EINHORN und MEYERBERG[2] ausgeführt. Der Verlauf ist allerdings durchaus kein glatter, aus Gründen, die wir gleich bei der Salicylsäure kennen lernen. Die Hexahydrosulfanilsäure, welche in 2 Formen, nämlich als cis- und trans-Säure entsteht, gewannen sie schliefslich in Form ihres Äthylesters. Daraus kann man vielleicht schliefsen, dafs, wenn bei dieser Reaktion das Wasserstoffatom der Karboxylgruppe durch Äthyl blockiert, also der Äthylester der Säure das Ausgangsmaterial gewesen wäre, der Verlauf der ganzen Reaktion trotz der der Reaktion innewohnenden verseifenden Kraft ein weit glatterer gewesen wäre.

Dieser Anschauung trägt folgendes Patent[3] Rechnung. Ihm zufolge soll man 5 kg Monomethyldioxybenzoesäureester in ca. 100 kg Amylalkohol lösen und bei Siedetemperatur durch etwa 60 kg Natrium unter gleichzeitigem Zusatz von weiteren 300 kg Amylalkohol reduzieren. Die resultierende Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt, in welches das Natriumsalz der im Prozefs gleichzeitig verseiften Hexahydrosäure übergeht. Die wässerige Lösung wird nach dem Wegkochen des gelösten Amylalkohols angesäuert und nach Zusatz von Soda mit übermangansaurem Kalium bis zur bleibenden Rotfärbung behandelt. Der dann wieder angesäuerten Lösung wird mit Äther die flüssige Hexahydromethyldioxybenzoesäure entzogen.

Wie Benzoesäure und diese Methyldioxybenzoesäure lassen sich nun auch Amido- und sonstige Oxybenzoesäuren auf diesem Wege hydrieren, wie EINHORN und WILLSTÄTTER[4] gezeigt haben. Dabei macht sich aber eine Nebeneigenschaft der Reaktion sehr bemerkbar, nämlich ihre ringsprengende Kraft unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Vollständig hydrierte Ringe stehen doch den aliphatischen Verbindungen sehr nahe, man bezeichnet sie ja deshalb als alicyklische, und sie gehen durch Aufspaltung des Ringes leicht in gerade Kohlenstoffketten mit 6 Gliedern über. Hieraus erklärt sich

---

[1] *B.* 22. 1311. — [2] *B.* 27. 2466. — [3] *D. R.-P.* 81443.
[4] *B.* 27. 331.

auch, dafs sich z. B. bei dieser Reduktion über die tetrahydrierte Salicylsäure hinweg Pimelinsäure bildet.

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & CH \\ HC & & COH \\ & C.COOH & \end{array} + 4H = \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & COH \\ & C.COOH & \end{array}$$

Salicylsäure — hypothetische Tetrahydrosalicylsäure

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & COH \\ & C.COOH & \end{array} + OH_2 = \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & COOH \\ & CH_2.COOH & \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2-COOH \end{array}.$$

Pimelinsäure

Für komplizierter konstituierte Ausgangsmaterialien ist ein ganz besonders vorsichtiges Arbeiten nötig. Friedländer und Mosczyc[1] hatten schon angegeben, dafs, wenn man p-Dimethylbenzylaminkarbonsäure

$$C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}CH_2-N\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\\COOH\end{array} + H_2 = C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\COOH\end{array} + H-N\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}$$

mittels Natriumamalgam in wässeriger Lösung zu reduzieren versucht, Zerfall in p-Toluylsäure und Methylamin eintritt. Einhorn,[2] der seine Versuche dann mit der p-Diäthylbenzylaminkarbonsäure anstellte, sagt hierüber:

Führt man die Reduktion der p-Diäthylbenzylaminkarbonsäure, und das gleiche gilt für sämtliche bisher untersuchten analogen Säuren, nicht mit der richtigen Menge Natrium aus, so bleibt ein Teil der p-Diäthylbenzylaminkarbonsäure unangegriffen. Das nämliche ist oft der Fall, wenn man zu schnell reduziert oder ungeeignete Mengen Alkohol verwendet. Reduziert man andererseits gewisse Benzylaminkarbonsäuren zu lange, so spalten die zuvor gebildeten Hexahydrosäuren den Stickstoff ab und es entstehen stickstofffreie Substanzen. Um zu einheitlichen Reduktionsprodukten zu gelangen, ist daher in jedem einzelnen Fall ein sehr genaues Ausprobieren der richtigen Reaktionsbedingungen erforderlich. Ihm gelang es denn auch zu der Hexahydrodiäthylaminkarbonsäure zu kommen.

Ein Vergleich der Ladenburgschen und Bambergerschen Methode führt zu der Anschauung, dafs erstere als das milder wirkende Verfahren sich für die leichter hydrierbaren stickstoffhaltigen Ringe, letzteres mehr für die reinen Benzolderivate eignet. Denn Pyridinabkömmlinge, die bei der Behandlung in amylalkoholischer Lösung bereits zerfallen, liefern in äthylalkoholischer Lösung noch glatt das erwartete Reduktionsprodukt, wie wir aus den Mitteilungen Besthorns[3] sehen.

---

[1] *B.* 28. 1140. — [2] *B.* 29. 1591.
[3] *B.* 28. 3151.

Zunächst reduzierte er die Chinolinsäure

$$\begin{array}{c} CH \\ HC \quad C-COOH \\ HC \quad C-COOH \\ N \end{array}$$

in amylalkoholischer Lösung mit Natrium. Hierbei wurde unter Kohlensäureabspaltung Hexahydronikotinsäure

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad C{<}^{H}_{COOH} \\ H_2C \quad CH_2 \\ N \\ | \\ H \end{array}$$

gebildet. Diese Reaktion spielt sich aber in zwei Phasen ab. Zuerst wird aus der Chinolinsäure — infolge der hohen Reaktionstemperatur — die α-ständige Karboxylgruppe vom Pyridinkern losgelöst und die so gebildete Nikotinsäure wird dann durch den Einflufs des Reduktionsmittels zur Hexahydronikotinsäure reduziert.

In ganz anderer Weise verläuft die Reduktion der Chinolinsäure, wenn man sie in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium vornimmt. Hier ist jetzt die Reaktionstemperatur keine so hohe, wie bei der Reduktion mit Amylalkohol, infolgedessen bleiben beide Karboxylgruppen intakt und man erhält die hexahydrierte Chinolinsäure

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad C{<}^{H}_{COOH} \\ H_2C \quad C{<}^{H}_{COOH} \\ NH \end{array}$$

Das Reaktionsprodukt ist aber insofern kein einheitliches, als es zwei Säuren von empirisch gleicher Zusammensetzung enthält, von denen die eine die cis-, die andere die trans-Form ist.

c) Natrium in Gegenwart von Äther.

Das Natrium wendet man für ätherische Lösungen im allgemeinen so an, dafs man die zu reduzierende Substanz in dem 5—6 fachen Volum nicht entwässerten Äthers löst und das Metall einträgt, oder man löst den Körper in so viel Äther, Benzol u. s. w., dafs Natrium in dieser Flüssigkeit zu Boden sinkt, und schichtet sie nunmehr auf Wasser.

So war Perkin[1] bei seinen Untersuchungen über die Kondensationsprodukte des Önanthols zu einem Aldehyd $C_{13}H_{27}.CHO$ gekommen. Um ihn in den Alkohol überzuführen, wurde er in Eisessig gelöst und Kupferzink

[1] *B.* 16. 1031.

im Überschufs zugegeben. Das sodann durch Wasser abgeschiedene Öl wurde in Äther gelöst, und in dieser Lösung mit Natrium behandelt. Fraktionierte Destillation lieferte schliefslich den Alkohol $C_{13}H_{27}.CH_2OH$.

BOGDANOWSKA[1] unternahm auf Veranlassung von GRAEBE die Reduktion des Dibenzylketons zwecks seiner Überführung in Dibenzylkarbinol.

Bei Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor verläuft die Reduktion des Dibenzylketons $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH_2}{C_6H_5.CH_2}{>}CO$ weniger glatt wie beim Benzophenon $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}{>}CO$ oder dessen Homologen, und es bildet sich in grofser Menge ein phosphorhaltiges Nebenprodukt, dem wohl die Formel $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.O.P(OH)_2$ zukommt.[2] Noch auffallender aber ist der Unterschied zwischen dem Dibenzylketon und dem Benzophenon bei all den Reduktionsvorgängen, die zur Bildung der entsprechenden Karbinole führen. Das erstere wird nämlich, ähnlich den kohlenstoffreichen aliphatischen Ketonen, selbst von verdünnter alkoholischer Kali- oder Natronlauge stark angegriffen. Mit alkoholischem Kali und Zinkstaub gekocht oder mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung behandelt, liefert es statt des Karbinols ein dickes, braunes Öl, das in einer Kältemischung nicht erstarrt, und nicht weiter charakterisiert werden konnte. Es sei bemerkt, dafs nach den Angaben von ZAGOUMENNY[3] gerade unter diesen Bedingungen aus Benzophenon die besten Ausbeuten an Benzhydrol $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}{>}CH.OH$ erhalten werden und dafs dieselben Mittel von anderen[4] zur Reduktion der Ketone gebraucht wurden, in denen das Karbinol entweder mit zwei Benzolkernen oder wenigstens mit einem direkt verbunden ist.

Der eigentümliche aliphatische Charakter des Dibenzylketons offenbart sich noch dadurch, dafs die Reduktion dieses Körpers in Gegenwart von Säuren überhaupt nicht gelingt. BOGDANOWSKAS Versuche, es durch Schwefelsäure und Zink, durch Salzsäure und Zink, durch Essigsäure und Zinkstaub zu reduzieren, sind erfolglos geblieben. Das Dibenzylketon wurde stets unverändert zurückerhalten.

Behandelt man aber das Dibenzylketon mit Reduktionsmitteln entsprechend denjenigen Methoden, welche auch in der aliphatischen Reihe angewandt werden, um die Ketone, wie z. B. Methlybutylketon[5] in die sekundären Alkohole zu verwandeln, so läfst sich das Dibenzylkarbinol

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5-CH_2}{C_6H_5-CH_2}{>}CO + H_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5-CH_2}{C_6H_5-CH_2}{>}CH.OH$$

gewinnen.

Man löst dazu Dibenzylketon in Äther, giefst diesen auf eine Lösung von Natriumbikarbonat und giebt Natrium in kleinen Stückchen zu, indem man den Kolben mit Wasser kühlt. Die Reaktion dauert 6—7 Tage und man mufs einen grofsen Überschufs von Natrium anwenden, nämlich mindestens die gleiche Gewichtsmenge wie das Keton. Wichtig ist, dafs genügend Bikarbonat vorhanden ist, um das Auftreten von freiem Ätznatron zu vermeiden. Auf diese Weise beträgt die Ausbeute etwa 80% der theoretischen, die sehr viel geringer wird, wenn man reines Wasser an Stelle einer Bikarbonatlösung anwendet. Das Dibenzylkarbinol erhält man nach beendeter Reduktion aus der

---

[1] *B.* 25. 1271. — [2] GRÄBE, *B.* 7. 1627. — [3] *Ann.* 184. 175.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 35. 472 und *B.* 14. 1646. — [5] *Ann.* 219. 309.

ätherischen Lösung durch Abdestillieren des Äthers und Fraktionieren des Rückstandes, es siedet bei 327°.

Kerp[1] fand, dafs die Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung des Isophorons nur sehr mangelhafte Ausbeuten ergab, da die bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte das Herausarbeiten eines einheitlichen Produktes ungemein erschwerten. Als er jedoch den Alkohol durch wässerigen Äther ersetzte, verlief die Reduktion verhältnismäfsig glatt, und führt zur Bildung des hydrierten Alkohols $C_9H_{18}O$ und des entsprechenden Pinakons $C_{18}H_{34}O_2$. Dazu wurden 10 g Isophoron in etwa der zehnfachen Menge gewöhnlichem Äther gelöst, der dreifache Überschufs der berechneten Menge (20 g) an Natrium in dünnen Schnitzeln allmählich zugefügt und je nach dem Verlauf der Reaktion Wasser tropfenweise zugegeben. Beim Eintragen des Natriums schied sich anfangs ein bald wieder in Lösung gehender gelber Niederschlag aus. Nach Aufzehrung des Natriums wurde die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert, wodurch der Alkohol und das Pinakon rein erhalten wurden.

Auch die Reduktion des Mesityloxyd[2] zu Methylisobutylkarbinol führte er in wässerig ätherischer Lösung aus, wobei er ebenfalls auf 20 g Keton 60 g Natrium verbrauchte.

Natriumamalgam.

Das Natriumamalgam verwendet man in wässerigen und alkoholischen Lösungen; auch in Gegenwart von Äther benutzt man es. Ebenso bringt man es in Gegenwart von Säuren und in angesäuerten Flüssigkeiten zur Wirkung.

Von der richtigen Beschaffenheit des Amalgams hängt nach Übereinstimmung aller ausschlaggebenden Experimentatoren[3] das Gelingen empfindlicher Reaktionen durchaus ab; ein Punkt, dessen Nichtbeachtung also von vornherein den Erfolg ganzer Versuchsreihen in Frage stellt.

Man erhält es nach Aschan[4] von der richtigen Beschaffenheit durch Herstellung aus einem sorgfältig gereinigten Quecksilber in einem Gefäfs, in dem seine Verunreinigung durch fremde Metalle ausgeschlossen ist. Auch ein Gehalt des Amalgams an Kohlenstoff ist zu vermeiden, weshalb das angewandte Natrium sorgfältig von Öl befreit werden mufs. Dem genannten Autor zufolge rufen die Beimengungen im Quecksilber wahrscheinlich galvanische Ströme hervor, welche den Wasserstoff in Form von Molekülen und somit unwirksam entbinden.

Nach Tafel[5] macht man das Amalgam womöglich $2\frac{1}{2}$prozentig, weil es sich dann pulvern und durch ein Porzellansieb schlagen läfst, so dafs nicht über erbsengrofse Stücke erhalten werden. Verfasser stellt sich aber zur Verminderung des Quecksilbergebrauchs meist 5prozentiges Amalgam her. Die Einwirkung des Natriums ist bekanntlich bei dieser Reaktion eine aufserordentlich heftige, und die entweichenden giftigen Quecksilberdämpfe erfordern das Arbeiten unter einem guten Abzuge oder im Freien. Da 5prozentiges Amalgam nach dem Erkalten bereits aufserordentlich fest ist, sowie zur

[1] *Ann.* 290. 149. — [2] *Ann.* 290. 149. — [3] *B.* 25. 1255. — [4] *B.* 24. 1865.
[5] *B.* 22. 1870

Minderung der heftigen Reaktion, verteilt Verfasser das Quecksilber 10kubikcentimeterweise in kleine Porzellanschalen, und kann man in jede Portion je 7 g Natrium ziemlich schnell eintragen. Das noch warme Amalgam läſst sich hernach aus den Schälchen gut herausnehmen, weil es nach dem letzten Eintragen des Natriums und gutem Rühren getrennte rundliche Kugeln darstellt. In einer Stunde kann man etwa zehn Portionen nebeneinander fertig stellen.

Auch wird das Natriumamalgam so herzustellen empfohlen,[1] daſs man geschmolzenes Paraffin auf 130° erhitzt, einen Teil metallisches Natrium einträgt und dem geschmolzenen Metall 53 Teile Quecksilber zufügt. Nach dem Abgieſsen des Paraffins rührt man das Amalgam, bis es erstarrt. Auf diese Art wird man beim langsamen Eintragen des Quecksilbers mit gröſseren Mengen arbeiten können, ohne von Quecksilberdämpfen belästigt zu werden.

Durch die Verwendung des Natriumamalgams kommt in die zu reduzierenden Lösungen bei Anwesenheit von Wasser Ätznatron. Seine Anhäufung im Reduktionsgemisch hindert aber oft die gute Wirkung der Methode.

Erstens kann man, um dem entgegenzuwirken, das Alkali von Zeit zu Zeit durch Säurezusatz abstumpfen, wobei man nur die Vorsicht brauchen wird, die Flüssigkeit nicht geradezu anzusäuern.

Zweitens kann man in wässerigen Flüssigkeiten von vornherein so viel Aluminiumsulfat oder Aluminiumacetat auflösen, daſs die Lösung während der ganzen Reduktionsdauer neutral bleibt, denn in diesem Falle wird das entstehende Alkali sofort Thonerdehydrat ausfällen.

Drittens kann man durch die Lösung ununterbrochen Kohlensäure leiten, oder ihr von vornherein so viel Natriumbikarbonat zusetzen, daſs freies Ätznatron nicht auftreten kann.

a) Einwirkung in absolut neutraler Lösung.

Diese Art zu arbeiten haben Piloty und Ruff[2] bei der Reduktion des tertiären Nitroisobutylglycerins angewendet. Die Reduktion des Körpers mit sauren Reduktionsmitteln liefert sogleich das Amin.

$$(CH_2.OH)_3.NO_2 + H_6 = (CH_2.OH)_3.NH_2 + 2H_2O.$$

Dagegen führte die Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler Lösung nur bis zu dem gesuchten Hydroxylaminderivat.

$$(CH_2.OH).NO_2 + H_4 = (CH_2.OH)_3.NH.OH + H_2O.$$

Um zum tertiären Isobutylglyceryl-β-hydroxylamin zu kommen, wurden 10 g tertiäres Nitroisobutyglycerin und 45 g krystallisiertes Aluminiumsulfat in 300 ccm Wasser gelöst und allmählich unter tüchtigem, anhaltendem Umschütteln bei 0° so lange mit 2,5 prozentigem Natriumamalgam versetzt, bis 360 g des letzteren verbraucht waren. Die Flüssigkeit, welche während der ganzen Operation kein freies Ätznatron enthalten darf, wegen des gebildeten Hydroxylaminderivates zum Schluſs aber stark alkalisch reagiert,

[1] *Amerik. Pat.* 689926 (1901). — [2] *B.* 30. 1658.

wurde vom Quecksilber abgegossen, von dem ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd durch Filtration befreit, auf $^1/_4$ des Volumens im Vakuum eingeengt und dann mit dem dreifachen Volum Äther versetzt.

Von dem dadurch ausgeschiedenen Natriumsulfat wurde abfiltriert und darauf die Flüssigkeit im Vakuum völlig zur Trockne gebracht. Der Rückstand ward viermal mit je 60 ccm absolutem Alkohol in der Hitze ausgezogen, wobei neben etwas Aluminiumsulfat das gesuchte Reaktionsprodukt nebst einer geringen Menge des schwefelsauren Salzes desselben in Lösung geht. Die Auszüge trüben sich beim Erkalten durch Abscheidung des letzteren; sie werden deshalb sofort mit der zur Fällung der Schwefelsäure eben hinreichenden Menge Bariumhydroxyd versetzt. Von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat und Aluminiumhydroxyd abfiltriert und im Vakuum eingedampft, hinterläfst nun die Flüssigkeit einen farblosen Sirup, welcher im Vakuum über Schwefelsäure innerhalb 1—2 Tagen farblose Krystalle abscheidet. Sie wurden mit wenig kaltem, absolutem Alkohol gewaschen und waren nach dem Trocknen über Schwefelsäure sofort rein. Die Ausbeute betrug bis zu 70 % der Theorie.

(Man kann diese Reduktion auch mit Zinkamalgam und Aluminiumsulfat ausführen, doch hat die Ausbeute bei diesem Verfahren 40 % der Theorie niemals überstiegen und überdies erforderte die Reduktion dann das mehr als Fünffache der Zeit).

b) Einwirkung in wässeriger, alkoholischer und ätherischer Lösung.

Bei der Einwirkung in wässerigen Lösungen, die keinen weiteren Zusatz erhalten, giebt man das Amalgam ebenfalls allmählich zu. Erfordert diese Behandlung mehrere Tage, so schäumen derartige Flüssigkeiten oft in sehr lästiger Weise. Dieses Schäumen tritt jedoch nicht ein, wenn man an Stelle von Wasser 10 prozentigen Alkohol[1] als Lösungsmittel benutzt, was man wohl in sehr vielen Fällen ohne Nachteil zu thun vermag. Man kann natürlich auch bei Wasserbadtemperatur oder geradezu mit siedenden Flüssigkeiten arbeiten. Für ringförmige Atomkomplexe scheinen aber weit eher niedrige Temperaturen angebracht zu sein. Der Grund ist hier wohl, dafs bei der höheren Temperatur sich leicht die uns vom Natrium und Amylalkohol her bekannte ringsprengende Kraft gerade dieses Reduktionsmittels geltend macht.

So lösten von Baeyer und Tutein[2] zur Darstellung der Tetrahydrooxyterephtalsäure 2,0 g Oxyterephtalsäure in der entsprechenden Menge Natronlauge und verdünnten mit der 30—40 fachen Menge Wasser. Diese stark fluoreszierende Lösung läfst man in einem Kältegemisch erstarren und schüttelt nach Zugabe von 40 g 3 prozentigem Natriumamalgam so lange in halbgefrorenem Zustande, bis die Fluorescenz verschwunden ist und eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine Trübung, von unveränderter Oxysäure herrührend, mehr erkennen läfst. Die Reduktion ist in kurzer Zeit beendet. Dabei wird das Amalgam zersetzt, ohne dafs man viel von einer Wasserstoffentwickelung bemerkt. Die vom Quecksilber getrennte und filtrierte Flüssigkeit wird mit gekühlter verdünnter

[1] *Ar.* 1893. 455. — [2] *B.* 22. 2180.

Schwefelsäure angesäuert und mit Äther mehrmals extrahiert. Nach seinem Verdunsten erhält man die neue Säure in Krystallen in einer Ausbeute von über 50 %.

Diese hydrierende Wirkung des Natriumamalgams wird man nicht aufser acht lassen dürfen, wenn es sich um Reduktion von Körpern handelt, die ringförmige Komplexe enthalten. In solchen Fällen wird man jeden Überschufs an Natriumamalgam vermeiden, also mit berechneten Mengen arbeiten müssen. So giebt ERLENMEYER[1] an, dafs man, wenn man die in Wasser suspendierte Benzoylamidozimtsäure mit der berechneten Menge 2 prozentigem Natriumamalgam behandelt, durch fraktionierte Fällung leicht die α-Benzoylamidophenylpropionsäure erhält

$$C_6H_4<^{NH.C_7H_5O}_{CH=CH-COOH} + H_2 = C_6H_4<^{NH.C_7H_5O}_{CH_2-CH_2-COOH},$$

indem sie eher als die unangegriffen gebliebene Ausgangssäure ausfällt. Bei grofsem Überschufs an Natriumamalgam erhält man dagegen ein schmieriges, nach Fettsäuren (also Spaltungssäuren) riechendes Produkt, aus dem die gesuchte Säure nicht zu isolieren ist.

WEIDEL[2] verwandte das Amalgam in von Anfang an alkalischer Lösung. Er löste 40 g Nikotinsäure in 800 ccm 25 prozentiger Kalilauge, also einem grofsen Überschufs von dieser, und kochte so lange unter allmählicher Zugabe von 4 prozentigem Natriumamalgam, bis die Ammoniakentwickelung aufhörte, was nach 3—4 Stunden der Fall war. Weit besser führt man jetzt derartige Reduktionen also in siedendem Äthylalkohol durch Natrium aus.

Von nicht minderer Wichtigkeit als in Gegenwart von Wasser ist die Anwendung von Natriumamalgam in Gegenwart von Alkohol. Sie ermöglicht z. B. die Überführung von Azokörpern in Hydrazokörper. So fügten NÖLTING und FOURNEAUX[3] zu einer heifsen Lösung von 15 g m-Azodimethylanilin in 100 g Alkohol nach und nach 150 g 3 prozentiges Natriumamalgam, und erhitzten zum Sieden, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt war. Während man einen Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff durchleitet, destilliert man nun $^2/_3$ des Alkohols ab, und fällt, wegen der Empfindlichkeit des Hydrazokörpers mit ausgekochtem Wasser. Man trennt vom Quecksilber, saugt rasch ab, immer im Kohlensäurestrom, und wäscht zur Entfernung der gebildeten Natronlauge mit ausgekochtem Wasser. Der möglichst schnell zwischen Papier, dann im Vakuumexsiccator getrocknete Niederschlag von m-Hydrazodimethylanilin

$$C_6H_4(N(CH_3)_2)-N=N-C_6H_4(N(CH_3)_2) + H_2 = C_6H_4(N(CH_3)_2)-NH-HN-C_6H_4(N(CH_3)_2)$$

wird in wenig Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt.

---

[1] *Ann.* 275. 15. — [2] *M. Ch.* 11. 510. — [3] *B.* 30. 2940.

Baumann und Fränkel[1] stellten sich nach dem Tiemann-Reimerschen Verfahren (siehe Seite 136) Dimethylgentisinaldehyd dar, den sie zu Dimethylgentisinalkohol reduzierten.

$$C_6H_3\begin{cases} O.CH_3 (1) \\ O.CH_3 (4) \\ CHO \quad (5) \end{cases} + H_2 = C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ CH_2.OH \end{cases}.$$

Dazu wurden 20 g von ersterem in ca. 200 ccm Weingeist gelöst und mit Natriumamalgam unter Abkühlung und häufigem Schütteln behandelt. Nach beendigter Reduktion wurde mit Schwefelsäure angesäuert, und Äther nahm hierauf ein Öl auf, dessen fraktionierte Destillation den Alkohol rein lieferte.

Claus[2] trug in reines Bittermandelöl, das in dem 5—6 fachen Gewicht nicht entwässerten Äthers aufgelöst war, einen Überschufs von teigartigem Natriumamalgam ein. Es trat sofort energische Reduktion ein, durch welche der Äther ins Sieden geriet, weshalb stark gekühlt wurde, da die Produkte um so weniger gefäbt ausfielen, je niedriger die Temperatur gehalten worden war. Um zum Ziele führende Erfolge zu erreichen, wird man also bei dieser Art des Arbeitens recht vorsichtig verfahren müssen.

c) Einwirkung in sauren Lösungen.

Als Säuren, mit denen man die zu reduzierenden Flüssigkeiten ansäuert, sind Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Kohlensäure in Betracht zu ziehen. Für Hydrierungszwecke übertrifft die Kohlensäure in ihrer Wirksamkeit die anderen bei weitem.

Auch beim Natriumamalgam wird, wie beim Natrium, durch die Abstumpfung des entstandenen Natriumhydroxyds die Wirkung erhöht und beschleunigt.

Salzsaures Gas auf Natriumamalgam, das mit dem zu reduzierenden Körper überschichtet ist, wirken zu lassen, ist eine seit langem nicht mehr angewandte Methode.

So bekam Lippmann[3] auf diesem Wege nach dem Überschichten von flüssigem Amalgam mit Benzoylchlorid Benzylalkohol.

$$C_6H_5—COCl + H_2 = C_6H_5—CH_2.OH + HCl.$$

Saytzeff[4] benutzte später zur Reduktion des Succinylchlorids nicht mehr salzsaures Gas, sondern Eisessig und 3 prozentiges Natriumamalgam. Da aber der Eisessig direkt auf Succinylchlorid wirkt, verdünnte er ihn mit Äther, was den Übelstand beseitigte. Succinylchlorid, Essigsäure und Natriumamalgam wurde in den der folgenden Gleichung entsprechenden Mengen angewandt

$$\begin{matrix} CH_2—COCl \\ | \\ CH_2—COCl \end{matrix} + 6\,CH_3—COOH + 8\,Na = \begin{matrix} CH_2—CH_2.OH \\ | \\ CH_2—CH_2.OH \end{matrix} + 6\,CH_3—COONa + 2\,NaCl,$$

---

[1] *Z.* 20. 220. — [2] *Ann.* 137. 92. — [3] *Z. Ch.* 1865. 700. — [4] *Ann.* 171. 261.

wobei jedesmal 100—150 g Succinylchlorid zur Verarbeitung kamen. Die Essigsäure wurde mit dem zweifachen Volum Äther verdünnt, und in die abgekühlte Mischung kurz vor dem Anfange der Reaktion das Succinylchlorid eingetragen. Das Natriumamalgam befand sich in einem Kolben mit einem dreifach durchbohrten Stopfen. Ein Hahntrichter ermöglichte das Einlaufenlassen der zu reduzierenden Mischung, durch die zweite Durchbohrung ging ein Kupferstab als Rührer, die dritte Durchbohrung führte zu einem Kühler für den durch die Reaktionswärme abdestillierenden Äther. Vor Beginn der Operation wurde auch das Natriumamalgam mit Äther bedeckt, der Kolben gut in Eis gekühlt, und das Gemisch langsam zufliefsen gelassen. Dabei wurde ununterbrochen gerührt, und schliefslich das ganze einen Tag stehen gelassen. Dann wurde nochmals gerührt, bis das Entweichen von Gasblasen aufgehört hatte. Der mit Äther durchtränkte Inhalt des Kolbens wurde jetzt vom Quecksilber abgegossen, filtriert, und der Filterrückstand mit Äther völlig erschöpft. Der Äther ergab dann bei fraktionierter Destillation den bei ca. 200° siedenden Essigester des Butylenglykols.

Die Methode ist später von ANSHCÜTZ und BEAVIS[1] zur Reduktion von Dichlormaleinanilchlorid $C_{10}H_5Cl_4NO$ verwandt worden, und führte hier zum γ-Anilidobuttersäurelaktam

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} \!\!>\! N.C_6H_5,$$

nachdem sie bei Reduktionsversuchen mit Eisessig und Zinkstaub stets nur Succinanil

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} \!\!>\! N.C_6H_5$$

erhalten hatten. Sie arbeiteten ganz nach SAYTZEFFS Vorschrift, und liefsen ein abgekühltes Gemisch von 40 g Dichlormaleinanilchlorid und 130 g Eisessig in trocknem Äther zum mit Äther übergossenen, in einer Kältemischung gekühlten Natriumamalgam fliefsen. Der Äther geriet dabei nicht ins Sieden. Man läfst 4—6 Tage unter öfterem Rühren stehen, damit das entstandene Natriumacetat das Amalgam nicht am Reagieren hindert. Fraktionierte Destillation ergab auch hier hernach das unter 11 mm Druck bei 180° siedende Laktam, von dem nur 8,3 g erhalten wurden.

EMIL FISCHER[2] hat in seiner grofsen Arbeit zur Synthese des Traubenzuckers häufig Laktone der Zuckergruppe in folgender Art in durch Schwefelsäure schwach angesäuerter Lösung reduziert.

Das Lakton oder der laktonhaltige Sirup wird in einer Schüttelflasche in 10 Teilen Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert, bis zur beginnenden Eisbildung in einer Kältemischung gekühlt und dann eine kleine Menge $2\,^1/_2$prozentigen Natriumamalgams eingetragen. Beim kräftigen Umschütteln wird dieses rasch ohne Entwickelung von Wasserstoff verbraucht. Man fährt mit dem Zusatze des Amalgams unter dauerndem Schütteln und zeitweisem Abkühlen fort, während durch häufigen Zusatz von

---

[1] *Ann.* 295. 39. — [2] *B.* 23. 932.

verdünnter Schwefelsäure die Reaktion der Flüssigkeit stets sauer erhalten wird, bis gegen Ende der Operation Wasserstoff entweicht. Die Menge des Natriumamalgams wird für den einzelnen Fall am besten empirisch ausprobiert, indem man kleine Proben der Lösung, etwa 0,2 ccm, mit FEHLINGscher Flüssigkeit titriert. Das Maximum der Reduktion der Kupferlösung bezeichnet den Punkt, an dem die Reduktion unterbrochen wird. Reine Laktone brauchen etwa ihre 10—15 fache Menge an $2\,{}^1/_2$ prozentigem Amalgam.

Nach dem gleichen Verfahren hydrierte WISLICENUS[1] das Phloroglucin

$$\text{Phloroglucin: } C_6H_3(OH)_3 \text{ (Ring: C—OH, HC, CH, HO—C, C—OH, CH)} \quad \text{völlig zum} \quad C_6H_9(OH)_3 \text{ (Ring: C}{<}^{H}_{OH}\text{, } H_2C\text{, } CH_2\text{, } {}^{H}_{HO}{>}C\text{, } C{<}^{H}_{OH}\text{, } CH_2\text{)}$$

Cyklohexantriol oder Phloroglucit. Je 10 g Phloroglucin wurden in 150 g Wasser gelöst und im Verlaufe von 2—3 Stunden mit 400 g $2\,{}^1/_2$ prozentigem Natriumamalgam unter stetem Schütteln und zeitweisem Kühlen versetzt. Währenddessen wurde die Reaktion der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure annähernd neutral gehalten. Die vom Quecksilber abgegossene und neutralisierte Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, wodurch etwas Phloroglucin und $1—1\,{}^1/_2$ g einer Substanz, die sich bei 280°, ohne zu schmelzen, zersetzt, entfernt wurden. Die Lösung wurde dann unter stark vermindertem Druck eingeengt, durch Versetzen mit reichlichen Mengen von Alkohol und Filtrieren vom ausgeschiedenen Natriumsulfat befreit und abermals der Destillation im Vakuum unterworfen. Nach diesem Verfahren erhält man einen gelblich gefärbten Sirup, der nach einigem Stehen 1—2 g Phloroglucit auskrystallisieren läfst.

Die Essigsäure und zwar in Gegenwart von Alkohol finden wir in der allgemein brauchbaren Methode TAFELS[2] zur Darstellung von Aminen aus Hydrazonen zum Ansäuern der zu reduzierenden Flüssigkeit verwendet.

Phenylhydrazin tritt bekanntlich mit Aldehyden und Ketonen quantitativ zu Hydrazonen zusammen, z. B. zum Acetonphenylhydrazon.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CO + H_2N—N.C_6H_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C{=}N—N.C_6H_5 + H_2O.$$

Indem nun bei der nachherigen Reduktion das Molekül des Hydrazons zwischen den beiden Stickstoffatomen reifst, bleibt ein Stickstoffatom am Rest des Ketons bezw. Aldehyds haften, welches gleichzeitig durch die Reduktion in den Aminrest übergeht, so dafs in unserem Falle schliefslich nach der Gleichung

$$\underset{\text{Acetonphenylhydrazon}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C{=}N—N.C_6H_5} + H_4 = \underset{\text{Isopropylamin}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH—NH_2} + NH_2.C_6H_5$$

das Aceton in Isopropylamin übergeführt ist.

Die Hydrazone werden dazu in der 10—20 fachen Menge Alkohols gelöst oder suspendiert, und dann unter tüchtigem Schütteln kleine Portionen

[1] *B.* 27. 357. — [2] *B.* 22. 1855.

Natriumamalgam und Eisessig eingetragen, so daſs letzterer stets in ziemlichem Überschusse vorhanden ist. Da die Reaktion mit starker Wärmeentwickelung verbunden ist und eine Temperatursteigerung die Ausbeuten verringert, so muſs jederzeit für wirksame Kühlung gesorgt sein. Kommen gröſsere Mengen von Flüssigkeit und Amalgam zur Verwendung, so wird das allmähliche Eintragen des letzteren, verbunden mit fortwährendem Schütteln und Kühlen, überaus lästig. Man benutzt deshalb besser einen Schüttelapparat. Tafel hat stets genau $2\,^1/_2$ prozentiges Amalgam und zwar meist das Doppelte der berechneten Menge angewendet und die Zugabe der Agentien in der Weise geregelt, daſs immer 25 ccm Eisessig auf einmal eingegossen und dann 250 g Amalgam allmählich eingetragen wurden. Die Temperatur konnte stetig beobachtet und leicht innerhalb $2-3^0$ konstant gehalten werden. Wohl hauptsächlich dem letzteren Umstande ist die bei Anwendung eines Schüttelapparates bessere Ausbeute zuzuschreiben.

Die Dauer der Operation betrug bei Anwendung von 3500 g Amalgam etwa 2 Stunden. Gegen das Ende der Reaktion scheidet sich stets essigsaures Natron ab. Das Produkt wird direkt mit Natronlauge übersättigt und destilliert. Bei hochsiedenden Basen wurde im Ölbade bis 180^0 erhitzt und dann Wasserdampf durch die Masse geleitet, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte.

Zur Trennung hochsiedender Basen vom nebenbei sich bildenden Anilin genügt es, das Wasserdampfdestillat mit Salzsäure oder Schwefelsäure genau zu neutralisieren und nach dem Einengen auf dem Wasserbade mit Äther auszuziehen. Anilin ist bekanntlich ohne Einfluſs auf Lackmuspapier. So kann alles Anilin entfernt werden und gleichzeitig geht meist etwas Harz in den Äther über, so daſs eine Lösung fast reinen Aminsalzes zurückbleibt.

Die Methode ist in gleicher Weise zur Gewinnung von Aminen aus Oximen verwendbar. So löste Goldschmidt[1] zur Gewinnung von Isopropylamin aus Acetoxim

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CO{=}NOH + H_7 = \frac{CH_3}{CH_3}{>}CH_2.NH_2 + 2\,H_2O.$$

3 g Acetoxim in 30 ccm Alkohol und unterwarf sie der Einwirkung von 160 g $2\,^1/_2$ prozentigem Natriumamalgam und 14 g Eisessig. Der Zusatz des Amalgams und des Eisessigs erfolgte auch hier in der Weise, daſs die Lösung durch successiven Zusatz von Eisessig stets sauer erhalten wurde. Die Temperatur von 40^0 erwies sich als die vorteilhafteste. Nach Beendigung der Reduktion wurde die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt, vom Quecksilber abgegossen und mit Natronlauge versetzt, worauf solange destilliert wurde, als noch basisch riechende Dämpfe übergingen. Die Dämpfe wurden in ein mit verdünnter Salzsäure gefülltes Gefäſs geleitet. Die salzsaure Flüssigkeit hinterlieſs beim Eindampfen eine weiſse, zerflieſsliche Krystallmasse, die salzsaures Isopropylamin war.

Diese Reduktionsmethode ermöglicht somit ganz allgemein den Ersatz der Ketongruppe CO und der Aldehydgruppe COH durch den Rest CH_2-NH_2.

Bei der Darstellung des Phenylpropylamins verfuhren Michaelis und Jacobi[2] etwas abweichend. Da die Ausbeute sehr gut war, geben wir auch ihre Methode wieder.

---

[1] *B.* 20. 728. — [2] *B.* 26. 2160.

Das Cinnamylidenphenylhydrazon wird leicht durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Zimmtaldehyd und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gewonnen und scheidet sich sofort unter Erwärmung als schwefelgelbes, fein krystallinisches Pulver aus. Zur Gewinnung des Phenylpropylamins werden am besten 60 g des rohen Hydrazons $C_6H_4—CH=CH—CH=N—NH.C_6H_5$ in 500 ccm Alkohol und 150 ccm Eisessig aufgeschlemmt und bei 40—50° 48 g Natrium in Form von zweiprozentigem Amalgam unter beständigem Rühren mit Hilfe einer kleinen Turbine langsam eingetragen. Nach beendigter Reduktion destilliert man den Alkohol ab, scheidet durch Natronlauge das Gemenge von Phenylpropylamin und Anilin

$$C_6H_4—CH=CH—CH=N—NH.C_6H_5 + H_6$$
$$= C_6H_4—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2 + H_2N.C_6H_5$$

ab und setzt zu diesem verdünnte Schwefelsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Das freie Anilin wird dann durch Ausschütteln mit Äther entfernt und das Phenylpropylamin aus dem schwefelsauren Salz durch Alkali ausgeschieden. 100 g Zimtaldehyd liefern 47 g der reinen Base.

Hier wird somit aufser der Sprengung des Moleküls zwischen den Stickstoffatomen auch noch die aus der Zimmtsäure stammende Doppelbindung durch Wasserstoffanlagerung gesättigt.

Wir kommen nunmehr zu der Methode, bei der die Leistungsfähigkeit des Natriumamalgams als Hydrierungsmittel am glänzendsten zur Geltung kommt. Sie ist aber nur für in Gegenwart von Alkalibikarbonat lösliche Substanzen anwendbar, und besteht im Durchleiten von Kohlensäure durch die Lösung während der Wirkungsdauer des Natriumamalgams.

Ashan,[1] von dem das Verfahren herrührt, sagt zu seiner Begründung, dafs, wenn man z. B. das Natriumsalz der Benzoesäure mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung kocht, findet allerdings Hydrierung statt, allein die Reaktion verläuft um so träger, je mehr Alkali sich in der Lösung ansammelt. Zeitweiliges Abstumpfen desselben mit Mineralsäuren hilft wenig, das Amalgam wird dann wohl rascher verzehrt, aber der Wasserstoff wird nicht fixiert. Dagegen geht die Hydrierung schnell und vollständig vor sich, wenn man das entstehende Alkali fortwährend durch Kohlensäure bindet.

Ja, es ist nach späteren Autoren gut, der Flüssigkeit von vornherein etwas Natriumbikarbonat zuzusetzen. Denn wenn es zur Bildung freien Alkalis kommt, pflegen sich neben den Reduktionsprodukten leicht sehr störende sirupöse Kondensationsprodukte zu bilden.

Da bei der Schwerlöslichkeit des Natriumbikarbonats leicht Verstopfung des die Kohlensäure zuleitenden Rohres eintreten kann, ist es gut, an ihm einen Trichter zu befestigen, dessen weite in die Lösung tauchende Öffnung diesem Übelstande vorbeugt.

Zur Hydrierung der Benzoesäure löste er 250 g Benzoesäure in 250 ccm 10prozentiger Sodalösung, brachte die Lösung in einen starkwandigen mit Luftkühler versehenen Kolben, der in ein zu vollem Kochen gebrachtes Wasserbad eingesenkt war. Das Natriumamalgam in einer Menge von 2500 g wurde in Portionen von 300—400 g zugesetzt. Durch ein weites Glasrohr

[1] *B.* 24. 1865.

wird sodann fortwährend ein schwacher Strom von Kohlendioxyd in die Lösung geleitet. Es wird fast aller Wasserstoff fixiert. Von Zeit zu Zeit ist es nötig, das zerflossene Quecksilber zu entfernen und auch kleine Mengen von Wasser zuzusetzen, wenn kohlensaures Natrium auskrystallisieren sollte. Nach 20—25 Stunden ist die Reaktion zu Ende, was man daran erkennt, dafs eine kleine Probe der Flüssigkeit nach dem Ansäuern eine Säure ausscheidet, die auch nach mehrstündigem Stehen in der Kälte flüssig bleibt. Sollten sich hierbei noch Krystalle absetzen, so mufs die Operation fortgesetzt werden.

Diese ölige Säure ist nicht das einzige Produkt der Hydrierung. Schon bald nach dem ersten Eintragen des Amalgams bemerkt man den Geruch von Benzaldehyd in den entweichenden Dämpfen, und nach beendigter Einwirkung sieht man einzelne Öltröpfchen auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmen, welche aus Benzylalkohol und einer in glänzenden Blättern krystallisierenden Substanz bestehen. Während nun diese neutralen Körper die Hauptmenge bilden, wenn man in saurer Lösung nach Herrmann arbeitet, und die Menge der Hydrobenzoesäure auf einige Prozente hinuntersinkt, bildet diese hier das Hauptprodukt. Ashan hat aus 50 g Benzoesäure bei verschiedenen Darstellungen 32—35 g von der öligen Säure, allerdings als Rohprodukt, erhalten, was einer Ausbeute von 60—70 % entspricht.

Um die Tetrahydrosäure, welche sich unter diesen Umständen bildet, zu isolieren, wird die heifse Lösung vom Quecksilber getrennt, mit Wasser verdünnt, abgekühlt und mit Äther gut ausgeschüttelt, wodurch die neutralen Produkte entfernt werden. Nachher wird sie mit Schwefelsäure schwach angesäuert, zur Abscheidung von Kieselsäure einige Stunden stehen gelassen, dann stark angesäuert und nach dem Sättigen mit Kochsalz zweimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Verdunsten des Äthers bleibt die Tetrahydrosäure als schwach gelbliches Öl zurück, welches nicht erstarrt, schwerer als Wasser ist, und einen baldriansäureartigen Geruch besitzt. Ihr soll immer noch etwas Benzoesäure beigemischt sein, die ihr nach längerem Stehen eine butterartige Konsistenz erteilt. Man löst sie deshalb nochmals in Sodalösung,[1] und hydriert sie wiederum in der angegebenen Weise, bis eine Probe eine auch nach mehreren Stunden flüssig bleibende Säure abscheidet.

(Nebenbei sei bemerkt, dafs man auf drei Arten von ihr aus zur Hexahydrobenzoesäure kommt. Die erste Methode ist die, dafs man sie Bromwasserstoff addieren läfst, was sie unter Aufhebung der letzten in ihr vorhandenen Doppelbindung leicht thut, und dann in der Pentahydrobrombenzoesäure das Bromatom durch Wasserstoff ersetzt. Man erreicht dieses durch Auflösen der Säure in Sodalösung und Schütteln mit Natriumamalgam in der Kälte.

Der zweiten Methode zufolge läfst man sie nach Ashan[2] in Chloroform gelöst zwei Atome Brom addieren, und ersetzt diese hernach mittels Natriumamalgam durch Wasserstoff.

Drittens addiert sie auch die zwei Wasserstoffatome, wenn man sie sechs Stunden mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und Phosphor auf

---

[1] *Ann.* 271. 235. — [2] *Ann.* 271. 260.

200° erhitzt. Die letzte Methode verlangt also das Arbeiten im Einschlufsrohr.)

Es ist zweifelhaft, ob das Arbeiten bei der Siedetemperatur des Wasserbades immer angebracht sein wird. So teilt v. BAEYER[1] mit, dafs die Reduktion der Isophtalsäure genau nach dieser Methode zu öligen Produkten führt, welche ihre Entstehung offenbar einer Reduktion der Karboxyle verdanken. Dagegen erhält man, wenn man bei einer Temperatur von 40 bis 50° arbeitet, krystallisierte Produkte.

Zur Darstellung der Dihydronaphtoesäure löste BESEMFELDER[2] 10 g Naphtoesäure in Kaliumkarbonat und Wasser, gab 150 g 3prozentiges Natriumamalgam zu und kühlte während des Kohlensäuredurchleitens in einer Kältemischung derart, dafs die Salzlösung nicht zum vollen Gefrieren kam.

Einem Patent[3] zufolge werden zur Reduktion des Resorcins $C_6H_4{<}^{OH}_{OH}$ zum Dihydroresorcin $C_6H_4 . H_2{<}^{OH}_{OH}$ 100 g Resorcin in einem Liter Wasser gelöst und in die siedende Lösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure nach und nach 5 kg 2prozentiges Natriumamalgam eingetragen. Die farblose klare Lösung wird sodann zur Entfernung von unverändertem Resorcin mit Äther ausgeschüttelt, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, filtriert und wiederum mit Äther geschüttelt, welcher nun das Dihydroresorcin aufnimmt. Nach seinem Abdestillieren hinterbleibt es als ein allmählich krystallisierender Sirup.

Diese Methode wirkt also auf ringförmige Atomkomplexe stark hydrierend, ohne Hydroxyle zu reduzieren, ja sie veranlafst geradezu die gleichzeitige Überführung von Ketongruppen in sekundäre Alkoholgruppen, wie wir aus folgendem Reduktionsergebnis ersehen.

Inosit ist nach MAQUENNE ein Zucker $C_6H_{12}O_6$ mit geschlossener Kette, sonach das Hexamethylenderivat.

$$\begin{array}{ccc} & C{<}^{H}_{OH} & \\ {}^{H}_{HO}{>}C & & C{<}^{H}_{OH} \\ {}^{H}_{HO}{>}C & & C{<}^{H}_{OH} \\ & C{<}^{H}_{OH} & \end{array}.$$

FISCHER[4] hat aber darauf hingewiesen, dafs man gegenwärtig als Zucker nur noch Aldehyd- und Ketonalkohole bezeichnen kann. Infolgedessen sind gegenwärtig Inosit und ebenso Quercit, sowie auch der synthetische Chinit, zu dessen Gewinnung wir jetzt kommen, nicht als Zucker, sondern als hydrierte Phenole anzusehen.

Den Aufbau des Chinits von der Bernsteinsäure aus hat v. BAEYER[5] folgender Art bewirkt. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf Bernsteinsäureäthylester erhält man den Succinylobernsteinsäureester. (Dieser ist sozusagen der Acetessigester der zweibasischen Bernsteinsäure.)

---

[1] *Ann.* 276. 258. — [2] *Ann.* 266. 188. — [3] *D. R.-P.* 77317.
[4] *B.* 27. 3206. — [5] *B.* 25. 1038.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH_2-CO-CH-COO.C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\; | \\ C_2H_5.COO-CH-CO-CH_2 \end{array}.$$

Die aus dieser Verbindung zu erhaltende freie Succinylobernsteinsäure verliert leicht zweimal die Elemente der Kohlensäure, was zum Diketohexamethylen führt

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CO & \end{array}$$

Längere Zeit war vergeblich versucht worden, durch Reduktion dieses Diketohexamethylens mittels Natriumamalgam zu seinem Glykol zu kommen. Immer wurden nur gummiartige Substanzen erhalten, welche offenbar einer gleichzeitig verlaufenden Kondensation ihren Ursprung verdanken. Trotzdem läßt sich also das Diketohexamethylen zu diesem Glykol, dem einfachsten Zucker im Sinne von Maquenne, reduzieren. Dieses Glykol bekam den Namen Chinit, erinnernd an das Chinon. Und zwar läßt es sich zu ihm trotz des Mißerfolges der älteren Versuche mittels Natriumamalgam reduzieren, nur darf die Flüssigkeit nie alkalisch werden. Um dies zu verhindern, wird gleich von vornherein Natriumbikarbonat hinzugefügt, und während des Eintragens des Natriumamalgams, das anfangs in kleinen Portionen hinzugesetzt wird, ein starker Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Bei Anwendung von 5 g Keton und 260 g 3 prozentigem Natriumamalgam ist die Reduktion in ca. 7 Stunden beendigt. Aus dem so erhaltenen Glykol, welches dem Anschein nach in den zwei möglichen geometrischen Formen auftritt, kann der schwerer lösliche Teil leicht durch Umwandlung in das prächtig krystallisierende Diacetylderivat $C_{10}H_{16}O_4$

$$\begin{array}{ccc} & H \quad O.C_2H_3O & \\ & C & \\ \overset{H}{\underset{H}{>}}C & & C\overset{H}{\underset{H}{<}} \\ | & & | \\ \overset{H}{\underset{H}{>}}C & & C\overset{H}{\underset{H}{<}} \\ & C & \\ & H \quad O.C_2H_3O & \end{array}$$

und Verseifung des letzteren mit Barytwasser im reinen Zustande erhalten werden.

d) In Gegenwart von Äther.

Gessner[1] löste, um vom Naphtalinsulfochlorid zur Naphtalinsulfinsäure zu gelangen,

$$C_{10}H_7-SO_2Cl + H_2 = C_{10}H_7-SO_2H + HCl,$$

20—25 g des Chlorids in absolutem Äther unter Rückflußkühlung, und trug

[1] *B.* 9. 1501.

Natriumamalgam in kleinen Portionen bis zum Überschuſs ein. Das Erhitzen wurde so lange unterhalten, bis die Lösung beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlieſs, was nach 10—12 Stunden der Fall ist. Hierauf destilliert man den Äther ab, löst den Rückstand in Wasser, worauf Salzsäurezugabe die Naphtalinsulfinsäure aus ihrem Natriumsalz abscheidet. Siehe aber auch die Reduktionsmethode mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung.

Natriumbisulfit siehe Schweflige Säure.

Natriumhydrosulfit.

Die beste Herstellung des Natriumhydrosulfits in gelöstem und festem Zustande ist bisher nicht in die Lehrbücher übergegangen, sie sei deshalb hier wiedergegeben.

Die Darstellung von Hydrosulfit gründet sich bekanntlich auf der Einwirkung von Zink, Zinkstaub oder einem anderen Reduktionsmittel auf Bisulfitlösung. Dazu werden die genannten Substanzen miteinander gemischt und umgerührt. Eine Einwirkung findet wahrscheinlich folgender Art auf das Bisulfit statt:

$$3\,NaHSO_3 + Zn = NaHSO_2 + ZnNa_2(SO_3)_2 + H_2O.$$

Aber auſser dem Natriumhydrosulfit und dem Natriumzinksulfit bildet sich auch stets Zinkoxyd, wahrscheinlich nach der Gleichung

$$2\,NaHSO_3 + Zn = ZnO + Na_2SO_3 + H_2SO_2.$$

Jedenfalls kann theoretisch nicht viel mehr als ein Drittel der vorhandenen schwefligen Säure in Hydrosulfit umgewandelt werden. Bernthsen hat bereits versucht, die Ausbeute an ihm durch allmähliche Zugabe von Salzsäure oder Essigsäure zu erhöhen. Grossmann[1] hat aber in dem ihm patentierten Verfahren gezeigt, daſs, wenn man speziell Schwefelsäure anwendet, die Ausbeute um 40% erhöht wird, indem die zugesetzte Schwefelsäure das nach der obigen zweiten Gleichung entstehende neutrale Sulfit wieder in saures Sulfit verwandelt, somit von neuem der Überführung ins Hydrosulfit zugängig macht.

Die Konzentration der Sulfitlösung wird am besten so gehalten, daſs sie 10—20% schweflige Säure enthält. Das Gefäſs, in dem die Reaktion ausgeführt wird, ist mit einem Rührwerk versehen, und zum Zufluſs der Schwefelsäure ein Rohr angebracht, das nahe bis an den Boden geht, so daſs die sich entwickelnde schweflige Säure von der darüber stehenden Schicht absorbiert wird. Die Schwefelsäure ist am besten ungefähr 10 prozentig. Schwefelsäure und Zinkstaub setzt man portionsweise zu, und hört damit auf, wenn die Titration keine Zunahme mehr an Hydrosulfit in der Lösung ergiebt.

Auch dieses Verfahren gestattet nicht die Darstellung des Natriumhydrosulfits in fester Form, welche schon Schützenberger[2] durch Alkoholfällung versucht hat. Die vielversuchte Lösung der Aufgabe gelang erst im Jahre 1899[3] auf dem Wege, daſs man die auf 50—60° erwärmte Lösung von Natrium- oder Ammoniumhydrosulfit mit Kochsalz sättigte. Man stellt z. B. eine

---

[1] *D. R.-P.* 84507 (1894). — [2] *Ann.* 208. 164. — [3] *D. R.-P.* 112483.

konzentrierte Natriumhydrosulfitlösung in der Weise dar, daſs man 28,4 kg Natriumbisulfit von 40° B. mit 34 kg einer konzentrierten wässerigen schwefligen Säure von etwa 10% SO_2-Gehalt vermischt, alsdann unter Kühlung 4,8 kg Zinkstaub allmählich hinzufügt und durch Kühlung dafür sorgt, daſs die Temperatur zwischen 30 und 40° bleibt. Nachdem aller Zinkstaub eingetragen ist, rührt man noch einige Zeit und läſst dann 1—2 Stunden stehen. Hiernach versetzt man die Flüssigkeit mit Kalkmilch, die aus 4,2 kg gebranntem Kalk und 20 Litern Wasser bereitet ist, und rührt gut um. Man läſst zum Schluſs noch mindestens 6 Stunden stehen und filtriert sodann. 100 Liter der so erhaltenen Lösung werden in einem geschlossenen Gefäſse auf 50—60° erwärmt und dann mit 24 kg Kochsalz versetzt. Durch Rühren sorgt man für dessen vollständige Lösung, worauf alsbald die Abscheidung des festen Natriumhydrosulfits beginnt, das unter möglichstem Luftausschluſs getrocknet wird.

Nicht viel später hat Grossmann[1] ein Verfahren zur Herstellung von Calciumhydrosulfit und von Doppelsalzen desselben angegeben, woran sich bald[2] Angaben schlossen, die eine möglichst vollkommene Überführung der schwefligen Säure in Hydrosulfit ermöglichen.

Die endgültige Gewinnungsweise von Hydrosulfiten in fester Form brachte dann wohl die Beobachtung,[3] daſs man lösliche Hydrosulfitsalze aller Art, wie des Zinks, Magnesiums, Chroms, welche man durch Einwirkung von Zinkstaub auf die Bisulfitsalze erhält, ebenfalls auszusalzen vermag, wobei sich Doppelsalze von der allgemeinen Formel $Me^{I}NaS_2O_4$ bilden, die im Wasser leicht löslich und luftbeständig sind.

Allgemein bekannt ist die stark reduzierende Kraft des Hydrosulfits auf Indigo, welche technische Verwertung zur Herstellung einer Indigküpe gewonnen hat. Sonst ist seine Benutzung als Reduktionsmittel noch eine recht unbedeutende. Das kann sich aber von jetzt ab leicht ändern, nachdem die Salze der Säure in fester Form zu Gebote stehen, so daſs man bequem mit theoretischen Mengen dieses starken Mittels arbeiten kann.

Kendall[4] erhält einen Farbstoff durch Reduktion von Dinitroresorcin mit hydroschwefligsaurem Natrium, indem er 3 Teile Dinitroresorcin in Teigform mit einem Wassergehalt von 25% in ein mit Rührwerk versehenes Gefäſs bringt, und nach und nach 1 Teil einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium zusetzt, die durch Reduktion von Natriumbisulfit durch metallisches Zink erhalten wird. (Er behandelt hierzu 75 Liter Natriumbisulfitlösung von 25° B. während 2½—3 Stunden mit 10 kg Zink). Die Mischung wird beständig gerührt, wobei die Wärme bis auf 57° steigt, welche Temperatur sie bis zur Beendigung der Reaktion beibehält, was etwa 1 Stunde Zeit erfordert. Die resultierende, den neuen Farbstoff enthaltende Lösung hat eine rötlich braune Farbe.

Natriummethylat.

Aus den Mitteilungen von Nölting und Fournaux[5] folgt, daſs bei der Reduktion des m-Nitromethylanilins mit Eisen und Salzsäure Dimethyl-m-phenylen-

---

[1] *D. R.-P.* 113949. — [2] *D. R.-P.* 119676. — [3] *D. R.-P.* 125303 (1901).
[4] *D. R-P.* 54615. — [5] *B.* 30. 2932.

diamin entsteht, was auch schon GROLL[1] festgestellt hatte. Schwächere Reduktionsmittel liefern dagegen folgende Produkte: Alkoholische Kalilauge ein Gemenge von m-Azoxy- und m-Azo-Dimethylanilin, Zink in alkalisch-alkoholischer Lösung dasselbe Gemenge, oder m-Hydrazodimethylanilin, Natriumamalgam ebenso. Natriummethylat, das in verdünnter Lösung nicht reagiert, liefert bei äufserster Konzentration glatt m-Azoxydimethylanilin. (Beim Behandeln des m-Azokörpers mit Zinnsalz, oder des Hydrazokörpers mit Säure erhält man ein Tetramethyldiamidobenzidin neben Dimethyl-m-phenylendiamin und einer dritten, nicht genauer charakterisierten Base.)

Beim Behandeln von m-Nitrodimethylanilin mit schwachen Reduktionsmitteln bildet sich wohl fast stets das Azoxyderivat, jedoch gleichzeitig mit dem Azokörper, von dem es wegen der grofsen Ähnlichkeit beider sehr schwer zu trennen ist. Deshalb suchten sie nach einer Methode, nach welcher der Azoxykörper allein erhalten wird. Als solche erwies sich nach zahlreichen Versuchen also die Reduktion mit Natriummethylat in höchst konzentrierter Lösung, wobei der Azoxykörper in fast quantitativer Ausbeute sich bildet.

20 g m-Nitrodimethylanilin werden dazu mit einer Lösung von 4 g Natrium in 50 g Methylalkohol zunächst auf 100°, dann, zur Verjagung des Alkohols, auf 125° erhitzt, bis ein homogener Brei entstanden ist. Man erhitzt noch eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei man durch Rühren und eventuelles Nachgiefsen von Alkohol die Masse vor vollständigem Eintrocknen bewahren mufs. Zu diesem Zwecke wurde ein geradwandiger Porzellanbecher mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein T-Rohr geführt war. Durch dessen seitliche Öffnung entweichen die Dämpfe, während das obere Ende wiederum durch einen Stopfen verschlossen ist, durch den ein unten gekrümmter, oben mit Handhabe versehener Glasstab geführt wird.

Nach Beendigung dieser Operation wird mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene m-Azoxydimethylanilin,

$$\underset{(CH_3)_2N}{C_6H_4}\cdot N\overset{}{—}N\cdot\underset{N(CH_3)_2}{C_6H_4}\quad(\text{N—N über O verbrückt}),$$

abfiltriert, gewaschen, und aus Alkohol, Benzol oder Ligroin umkrystallisiert. In Wasser ist es unlöslich, mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig.

Natriumsulfid siehe Schwefelwasserstoff.

Oxalsäure.

Wir führen hier die Oxalsäure als Reduktionsmittel an, obgleich sie bisher für organische Zwecke keine Verwendung gefunden hat. Der uns veranlassende Grund liegt in den ganz neuerdings von VÈZES[2] veröffentlichten

---

[1] *B.* 29. 198.
[2] *Ch. Z.* 1899. 1. 18.

Mitteilungen betreffend die Darstellung von Kaliumplatinchlorür aus dem Kaliumplatinchlorid. Erst im Jahre 1898 ist es ihm gelungen, diese Überführung, über die bis dahin so viel mit recht geringem Erfolge gearbeitet worden ist, mit Hilfe eines Oxalats zu einer quantitativen zu machen. Gab er nämlich zu einer Kaliumplatinchloridlösung zwei Molekül neutrales oxalsaures Kalium $K_2C_2O_4 + H_2O$, so bildete sich ein Platinsalz von der Formel $PtC_2O_4 + K_2C_2O_4$, in welchem das Platin also als Chlorür vorhanden ist. Daraufhin versetzte er die Lösung nur mit einem Molekül oxalsaurem Kalium, und erhielt kein Oxalat, sondern durch längeres Kochen nach der Gleichung

$$PtCl_4.2KCl + K_2C_2O_4 = PtCl_2.2KCl + 2KCl + 2CO_2$$

Platinchlorürchlorkalium in quantitativer Ausbeute. Hieraus geht hervor, dafs das oxalsaure Kalium schrittweise wirkt. Dieses mag es vielleicht für die Reduktion bezw. die Dehalogenierung mancher organischer Verbindungen, die an einem bestimmten Punkte anhalten soll, zu einem recht brauchbaren Reagens machen.

Weiter ist wohl die verhältnismäfsige Beständigkeit der Oxalsäure in konzentrierter Schwefelsäure in Betracht zu ziehen, in der sie doch erst in höherer Temperatur in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt, und so könnte sie vielleicht auch als Reduktionsmittel bei solchen Körpern sich brauchbar erweisen, deren Reduktion in ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur vorgenommen werden soll, wobei Borsäure als Schutzmittel für Hydroxylgruppen dienen mag.

Palladiumwasserstoff.

Die ersten Reduktionsversuche in Gegenwart von Palladiumwasserstoff sind von Graham[1] beschrieben, welcher auf diese Weise Ferrisalze in Ferrosalze, und wässerige Lösungen von Chlor bezw. Jod in Lösungen von Chlor- bezw. Jodwasserstoffsäure umgewandelt hat. Weiterhin hat Saytzew[2] Versuche gemacht, organische Verbindungen durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium zu reduzieren und so Benzoylchlorid in Benzaldehyd, Nitrobenzol in Anilin übergeführt. Jedoch waren die erzielten Ausbeuten äufserst minimal, und ist der Grund hierfür darin zu finden, dafs bei diesen Versuchen das Palladium auf 150—220° erwärmt wurde, d. h. auf eine Temperatur, bei welcher die Einwirkung von Wasserstoff auf Palladium nicht mehr stattfindet.

In der vorigen Auflage äufserte sich im Jahre 1893 Verfasser deshalb hierüber so: „Saytzeffs Arbeiten beweisen die stark reduzierende Kraft des mit Wasserstoff beladenen Palladiums. Er führte mittels desselben z. B. Nitrobenzol in Anilin über. Die Methode läfst an Bequemlichkeit alles zu wünschen übrig.“ Weitere Angaben zu machen, schien damals unnötig; dagegen ist jetzt die passend abgeänderte Methode das beste Verfahren zur Dehalogenisierung gewisser Alkohole.

Bei der Reduktion von Jodiden und Bromiden ringförmiger vollständig

---

[1] *Ann. Suppl.* 5. 57. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 6. 128.

hydrierter Alkohole zu den ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffen hat nämlich ZELINSKY[1] alle bekannten Reduktionsmethoden in Anwendung gebracht, ohne bei irgend einer derselben zufriedenstellende Resultate zu erzielen. Die Anwendung von Palladium erst ermöglichte ihm die Lösung der Aufgabe.

Er führt die Reduktion in folgender Weise aus: Feinkörniges Zink oder Zinkspäne werden zunächst mit Alkohol gewaschen, alsdann mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Sobald eine lebhafte Wasserstoffentwickelung begonnen hat, wird die Schwefelsäure dekantiert, das Zink mit Wasser gut ausgewaschen und alsdann zu dem unter Wasser befindlichen Zink eine mit etwas Salzsäure angesäuerte 1—2 prozentige Palladiumchlorürlösung zugefügt. Das Zink bedeckt sich sofort mit einer dünnen Schicht Palladiummohr, welche fest an demselben haftet. Das so erhaltene Zink mit dünnem Palladiumüberzug, also das Zink-Palladium, wird von der Flüssigkeit befreit, und mit Alkohol gewaschen und getrocknet, sofern die Reaktionsbedingungen solches verlangen.

An einem Rückflufskühler wird sodann ein mit Tropftrichter versehener Kolben befestigt, der zu $^1/_3$ mit Zink-Palladium gefüllt ist. Hierauf bringt man soviel absoluten Methyl- oder Äthylalkohol hinzu, dafs ein Teil des Zink-Palladiums aus der Flüssigkeit hervorragt. Durch den Trichter wird nunmehr tropfenweise bei 0^0 gesättigte Salzsäure zugefügt. Hierbei wird zunächst der entstehende Wasserstoff vom Palladium lebhaft absorbiert, bald darauf beginnt jedoch die Abscheidung von freiem Wasserstoff. Dieses ist nun der Zeitpunkt, wo das zu reduzierende Jodid oder Bromid in kleiner Menge eingetragen werden mufs; sobald die Reaktion nachläfst, wird eine weitere Portion Salzsäure und hierauf eine kleine Menge des Jodids bezw. Bromids zugefügt, indem man nur dafür Sorge trägt, dafs die Reaktion nicht lebhaft verläuft. Da der entstehende Kohlenwasserstoff von dem Wasserstoffstrom fortgerissen werden kann, ist es ratsam, das andere Ende des Rückflufskühlers mit einer abgekühlten Alkohol enthaltenden Waschflasche zu verbinden.

Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur glatt, ein Erwärmen auf 100^0 schadet jedoch nicht, wenn nicht hierbei durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure, je nach der Natur des angewandten Jodids oder Bromids, die Entstehung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu befürchten ist. Nach zwei bis drei Stunden ist sie beendet. Der gebildete Kohlenwasserstoff scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit aus und wird abgehoben, während die wässerig-alkoholische Lösung mit Wasserdampf aus demselben Reaktionskolben destilliert wird, um die gelösten Anteile des Kohlenwasserstoffs zu gewinnen. Die Ausbeute an gesättigtem Kohlenwasserstoff beträgt 70—75 $^0/_0$ der theoretisch berechneten Menge.

In dem Kolben hinterbleibt Zink-Palladium, welches zur Entfernung etwa gebildeten Zinkoxyds mit verdünnter Salzsäure und mit Alkohol gewaschen wird und alsdann wieder zur Reduktion geeignet erscheint.

Er hat auf diesem Wege z. B. das Dijodid des Dimethylchinits (siehe Seite 999) in den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das Hexahydroparaxylol, übergeführt.

---

[1] *B.* 31. 3203.

$$\begin{array}{c} \text{J} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \diagup \\ \text{C} \\ \text{H}_2\text{C} \diagup \quad \diagdown \text{CH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{H}_2\text{C} \diagdown \quad \diagup \text{CH}_2 \\ \text{C} \\ \diagup \diagdown \\ \text{J} \quad \text{CH}_3 \end{array} + H_4 = \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \diagup \\ \text{C} \\ \text{H}_2\text{C} \diagup \quad \diagdown \text{CH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{H}_2\text{C} \diagdown \quad \diagup \text{CH}_2 \\ \text{C} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} + 2HJ.$$

Dazu wurde in einem Kolben am Rückflufskühler trockenes Zinkpalladium mit einer geringen Menge Methylalkohol übergossen, alsdann etwas konzentrierte Salzsäure zugefügt und hierauf durch den Scheidetrichter in wechselnder Reihenfolge in kleinen Mengen 40 g Dijodid und konzentrierte Salzsäure eingeführt. Die Reduktion ging sehr rasch von statten, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schied sich der Kohlenwasserstoff ab, und zum Schlufs wurde durch halbstündiges Kochen auf dem Wasserbade die Reaktion zu Ende geführt. Aus demselben Kolben wurde der gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdämpfen übergetrieben und hierbei 8 g des rohen Kohlenwasserstoffs gewonnen, der fast ohne Rückstand zwischen 118—123° überdestillierte. Die so erhaltene Fraktion zeigte noch einen angenehm aromatischen Geruch, der von einer geringen Menge ungesättigten Kohlenwasserstoffs herrühren mochte, denn nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure verschwand er völlig. Das Hexahydroxylol wurde schliefslich mit verdünnter Soda- und einprozentiger Kaliumpermanganatlösung behandelt, getrocknet und über Natrium fraktioniert, worauf es sich als rein erwies.

Phenylhydrazin.

Die reduzierende Wirkung des Phenylhydrazins ist zuerst von Baeyer erkannt worden. Haller[1] gelangte mit seiner Hilfe vom Pseudokumidin zum Pseudokumol. Zincke[2] führte mit ihm Chinon in Hydrochinon über. Merz und Ris[3] bemerkten gelegentlich ihrer Versuche, das damals noch recht schwer gewinnbare o-Nitroanilin[4] auf bequemem Wege aus o-Nitrophenol zugänglich zu machen, dafs sowohl die Ortho- wie die Paraverbindung heftig mit Phenylhydrazin reagieren. Barr[5] fand dann im Verfolg dieser Beobachtung, als er Nitrophenol mit 2 Mol. mit Xylol verdünntem Phenylhydrazin (dem Doppelten der Theorie) erwärmte, dafs unter heftiger Gasentwickelung eine Umsetzung eintrat, infolge welcher beim Erkalten Krystalle ausfielen, die sich als Amidophenol erwiesen: es war also die Nitro- in die Amidogruppe übergegangen.

Seidel[6] fand die gewöhnlichen Reduktionsmittel dem Farbstoff $C_{18}H_{12}N_2O_2$ gegenüber von kaum bemerkbarer Einwirkung. Erhitzte er ihn aber mit Phenylhydrazin, welches mit Xylol verdünnt war, so trat bei 120° unter Lösung eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein, und alsbald schied sich ein in farblosen Blättchen krystallisierender Körper ab. Bei der Reaktion

---

[1] *B.* 18. 92. — [2] *B.* 18. 787. — [3] *B.* 19. 1754.
[4] *B.* 25. 985 und *D. R.-P.* 66060. — [5] *B.* 20. 1498. — [6] *B.* 23. 186.

spaltete sich das Phenylhydrazin quantitativ in 1 Mol. Benzol, 2 Stickstoff- und 2 Wasserstoffatome, welch letztere sich dem Farbstoffe zuaddierten und ihn in die Leukobase $C_{18}H_{14}N_2O_2$ überführten. Anilin und Ammoniak traten nicht auf.

Die Brauchbarkeit des Phenylhydrazins als Reduktionsmittel ist allgemein aber erst durch die ausführlichen Arbeiten WALTERS[1] bekannt geworden. Bei den Reduktionen zerfällt auch nach ihm das Phenylhydrazin in Benzol, Stickstoff und den für den Prozefs nötigen Wasserstoff. Diese Reaktion bildet nach WALTER zweifelsohne ein Unikum in der chemischen Litteratur. Ausgangspunkt für seine Arbeiten wurde die Beobachtung, dafs Phenylhydrazin auf Azobenzol unter Bildung von Hydrazobenzol einwirkt.

Die aromatischen Nitrokörper werden durchweg leicht und glatt in die entsprechenden Amine verwandelt. Der Reduktionsvorgang, der stets nur bei erhöhter Temperatur eintritt — obgleich auch schon bei Wasserbadtemperatur eine gleichmäfsige, wenn auch langsame Stickstoffentwickelung die vor sich gehende Einwirkung erkennen läfst — soll nach ihm unter allen Umständen nur unter Entstehung von Aminen verlaufen, entsprechend der Gleichung:

$$R{-}NO_2 + 3\,C_6H_5.NH{-}NH_2 = R{-}NH_2 + 3\,C_6H_6 + 2\,H_2O + 6\,N.$$

Die Ausbeute an Amin ist meist sehr gut, häufig quantitativ, und giebt die Menge des auftretenden Stickstoffs, die leicht volumetrisch zu bestimmen ist — sofern in geeigneten Autoklaven, als welche WALTER besonders die PFUNGSTschen (siehe Seite 87) empfiehlt, gearbeitet werden kann — einen Anhaltspunkt, wie weit die Operation vorgeschritten ist. Modifiziert wird der Verlauf der Zersetzung des Phenylhydrazins durch anwesende saure Gruppen innerhalb des zu reduzierenden Nitrokörpers, indem durch diese ebenfalls eine bestimmte Menge des Phenylhydrazins unter Bildung von Ammoniak zerlegt wird.

Bei Verwendung von weniger als 3 Mol. Phenylhydrazin auf eine Nitrogruppe könnte man die Bildung von Zwischenstufen zwischen Nitroverbindungen und Aminen erhoffen, doch konnte WALTER solche nicht erhalten, siehe aber weiterhin die Arbeit von SCHMIDT und GATTERMANN.

Wesentlich komplizierter als auf aromatische Körper verläuft die Einwirkung des Phenylhydrazins auf aliphatische Verbindungen. Beim Erhitzen von 15 g Salpetersäureester mit 30 g Phenylhydrazin explodierte der Autoklav derartig, dafs das ganze Laboratoriumsgebäude erschüttert wurde.

Mischt man zur Anilindarstellung 3 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Nitrobenzol, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel. Beim Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade ist nur eine geringfügige Einwirkung zu konstatieren, die sich durch eine sehr schwache Gasentwickelung dokumentiert. Sie wird lebhafter beim höheren Erhitzen, freilich wird das Auftreten von sich ausscheidendem Wasser recht lästig. Es erweist sich daher praktisch, den Ansatz, welcher einige Zeit über freier Flamme bei nicht allzu hoher Temperatur erhitzt worden ist, in einen Autoklaven einzufüllen und dann bei einer Temperatur von ca. 200° weiter zu erhitzen. Ein sofortiges Benutzen des Autoklaven ist insofern nicht angängig, als bei vielen Ansätzen zur Reduktion der Nitroverbindungen oder auch Azokörper die Erhöhung der Temperatur

[1] *J. pr. Ch.* 2. 53. 433 (1896).

des Gemisches durch die freiwerdende Reaktionswärme gefährlich werden kann. Die Möglichkeit der direkten Benutzung des Autoklaven, die allerdings sehr einfach und praktisch ist, ist von Fall zu Fall zu entscheiden, wofür nach WALTER ein Vorversuch im Reagensglas den nötigen Anhalt giebt.

Nach 4—5stündigem Erhitzen auf 200° wird nach Abkühlung des Einschlufsrohres der frei gewordene Stickstoff abgelassen, und sein Inhalt fraktioniert destilliert, was sehr glatt verläuft, da Nebenprodukte kaum entstehen. Ebenso elegant verläuft die Reduktion von o- und p-Nitrotoluol, worauf die Metaverbindung nicht erst besonders geprüft wurde.

Aus m-Dinitrobenzol erhält man je nach der Menge des angewandten Phenylhydrazins m-Nitranilin oder m-Phenylendiamin. Wendet man 3 Mol. Phenylhydrazin an, so erfolgt die Reduktion bei direktem Erhitzen so stürmisch, dafs der Inhalt des Gefäfses überkocht. Deshalb ist ein Verdünnungsmittel nötig, als welches das gleiche Quantum Xylol diente. Auch hier wurde die Operation im Autoklaven bei 200° zu Ende geführt. Bei Anwendung von 6 Mol. Phenylhydrazin kommt man auf dem gleichen Wege also zum Phenylendiamin. Hier verläuft schliefslich die Reaktion mit vorzüglichem Erfolg im Autoklaven schon bei 160—180°.

Bei der Reduktion von o-Nitrophenol macht sich nun der saure Charakter des Ausgangsmaterials geltend. Aufser den 3 Mol. Phenylhydrazin zur Reduktion sind noch zwei weitere Gewichtsteile von ihm nötig, die in Stickstoff, Ammoniak, Anilin und Benzol zerfallen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch, auch hier wirkt Verdünnen mit Xylol sehr günstig, und nach zweistündigem Kochen kann die Reaktion bereits als beendet angesehen werden. Zur Reduktion von o-Nitrobenzoesäure mufste schliefslich wieder im Autoklav auf 160—180° erhitzt werden.

Die Gruppen C=O, C=N und C=C sind durch Phenylhydrazin nicht hydrierbar, und daher ist es ausgezeichnet zur Reduktion solcher Nitrokörper brauchbar, in welchen eine dieser Gruppen neben der Nitrogruppe vorkommt. So erhitzte WALTER 24 g m-Nitrobenzylidenphenylhydrazin $C_6H_4.NO_2.CH=N.NH.C_6H_5$ mit 33 g Phenylhydrazin drei Stunden im Autoklaven auf 160 bis 170°. Die hernach im Autoklaven vorhandene Krystallmasse liefs sich leicht durch Umkrystallisieren reinigen und erwies sich als m-Amidobenzylidenphenylhydrazon $C_6H_4.NH_2.CH=N.NH.C_6H_5$.

Um Hydrazobenzol aus Azobenzol zu erhalten, wird am besten so verfahren, dafs man zur Milderung der sehr heftigen Einwirkung zu auf 125 bis 130° erhitzten 18,2 g Azobenzol 10,8 g Phenylhydrazin langsam durch den Kühler zufliefsen läfst. Nach beendigter Gasentwickelung wird das erkaltete dicke Öl mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, worauf sich bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien das Hydrazobenzol alsbald in Krystallen ausscheidet. Will es nicht krystallisieren, so versetzt man das Öl mit etwas Eisessig zur Bindung überschüssigen Phenylhydrazins, und fällt dann das Hydrazobenzol durch Wasserzusatz. Die Ausbeute ist quantitativ.

Mit Hilfe von Phenylhydrazin gelang es, worauf schon hingewiesen wurde, auch SCHMIDT und GATTERMANN[1] aus 1,5-Dinitroanthrachinon Nitrohydroxylaminanthrachinon als erste Reduktionsstufe zu gewinnen, während die von ihnen ausgeführte Reduktion mit Zinnchlorür und Natronlauge (siehe

---

[1] *B.* 29. 2941.

dort) zum Dihydroxylaminanthrachinon führte. Diese erste Reduktionsstufe des 1,5-Dinitroanthrachinons liefs sich nach ihnen durch passende Wahl des Reduktionsmittels und der sonstigen Versuchsbedingungen ohne Schwierigkeit erhalten. Als besonders geeignetes Reduktionsmittel erwies sich das Phenylhydrazin, wobei jedoch zu berücksichtigen bleibt, dafs letzteres auch im stande ist, das Dinitroanthrachinon noch weiter zum Dihydroxylaminderivat und schliefslich zum Diamidoanthrachinon zu reduzieren. Man mufs daher auch hier die Reduktion durch Anwendung eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Alkohol, mäfsigen.

10 g amorphes 1,5-Dinitroanthrachinon werden mit 200 ccm Alkohol und 50 g Phenylhydrazin im Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt. Es tritt alsbald eine heftige Reaktion mit Stickstoffentwickelung ein. Man entfernt die Wärmequelle und filtriert, wenn die Gasentwickelung nachgelassen hat, aber noch ehe alles Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist, ab. Beim Erkalten krystallisiert das Nitrohydroxylaminderivat aus, der Rest kann aus der Mutterlauge durch Versetzen mit Wasser und Salzsäure gewonnen werden. Zur Trennung von mitentstandenem Dihydroxylaminderivat — welches übrigens bei vorsichtig geleiteter Reduktion nur in sehr geringer Menge sich bildet — behandelt man mit kaltem Aceton, welches das 1,5-Nitrohydroxylaminanthrachinon,

CO NO_2

HOHN CO ,

leicht, die Dihydroxylaminverbindung nur spurenweise löst. Beim Einengen der Acetonlösung krystallisiert ersteres in langen Nadeln aus, welche durch Lösen in wenig heifsem Pyridin und Versetzen mit Methylalkohol völlig rein und frei von Dihydroxylaminverbindung erhalten werden.

Auf dem gleichen Wege reduzierten sie mit gleichem Erfolge das 1, 8-Dinitroanthrachinon.

Weiter sei noch folgende Reduktion auf diesem Wege angeführt. Suspendiert man 10 Teile Dinitroanthrachrysondisulfosäure[1] in ungefähr 100 Teilen gewöhnlichem Alkohol und erwärmt nach Zusatz von 5 Teilen Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade, so ist die anfangs rotbraune Färbung der Lösung in eine rote übergegangen. Nunmehr giefst man in angesäuertes Wasser, salzt aus, und krystallisiert das Produkt (siehe bei der Reduktion mit Ferroacetat) aus Wasser um.

Phosphor.

Phosphor und Natronlauge führen Purpurin,[2] also Trioxyanthrachinon, in Purpuroxanthin, das ist Dioxyanthrachinon, über.

Er bietet uns Gelegenheit, wiederum zu zeigen, wie schwer es manchmal ist, in schwierigen Fällen das für bestimmte Zwecke speziell geeignete Reduktionsmittel herauszufinden, und welcher Aufwand von Scharfsinn dazu nötig sein

[1] *D. R.-P.* 94399. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 5. 18. 224.

mag. Führen wir hierzu wörtlich eine Mitteilung v. BAEYERS aus seinen Arbeiten zur Indigosynthese nach dem Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses[1] an. Eins der wichtigsten Probleme in der Chemie des Indigos ist unstreitig die Herstellung desselben aus Isatin. Solange man das Isatin nur bis zum Isathyd reduzieren konnte, lag die Vermutung nahe, dafs man durch eine weitergehende Reduktion diese Aufgabe würde lösen können. Als aber durch die Arbeiten von KNOP und dem Einen von uns eine ganze Reihe weiterer Reduktionsprodukte bekannt geworden, und es gelungen war, sogar den ganzen Sauerstoffgehalt zu entfernen, ohne dafs auf diesem langen Wege eine Reaktion beobachtet wurde, die zum Indigoblau geführt hätte, da wurde die Hoffnung auf die künstliche Darstellung des Farbstoffs in immer weitere Fernen gerückt. Betrachtet man nun die Natur der Reagentien, welche man bisher zur Reduktion des Isatins angewendet hatte, so ergiebt sich, dafs alle wasserstoffzuführende sind, und dafs man keinen Körper dazu benutzt hat, der im stande ist, Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme darzubieten. Ein solches Mittel konnte daher noch Aussicht auf Erfolg bieten, und in der That hat das Experiment gezeigt, dafs zur Reduktion des Isatins zu Indigblau es nötig ist, den Wasserstoff ganz auszuschliefsen, da man bei Gegenwart dieses Elementes in eine andere Reihe hineingerät, welche nicht mehr zum Indigo führt. Ein Reagens, welches diese Bedingungen erfüllt, ist phosphorhaltiger Dreifachchlorphosphor.

Diese Anschauungen wurden durch die später gemachten Erfahrungen vollständig bestätigt. Bei der Reduktion des Isatins zu Oxindol wird gerade das Sauerstoffatom, welches zur Bildung von Indigo erhalten bleiben mufs, durch Wasserstoff ersetzt. Der Chlorphosphor läfst dagegen dieses Sauerstoffatom unberührt und führt durch Eliminierung des anderen direkt zum Indigo, wie folgende Formeln zeigen:

$$C_6H_4{<}{\substack{CO \\ NH}}{>}CO \qquad\qquad C_6H_4{<}{\substack{CH_2 \\ NH}}{>}CO$$

Isatin — Oxindol

$$C_6H_4{<}{\substack{CO \\ NH}}{>}C\,\boxed{O \quad O}\,C{<}{\substack{CO \\ NH}}{>}C_6H_4.$$

Indigo

(Wie v. BAEYER in weiteren Untersuchungen feststellte, beruht diese Indigosynthese aus Isatin allerdings schliefslich nicht auf seiner direkten Reduktion, sondern auf seinem intermediären Übergang in Isatinchlorid.)

Phosphorige Säure.

Die phosphorige Säure vermag Reduktionswirkungen auszuüben, die bemerkenswert sind, weil sie im zu reduzierenden Körper neben anderen reduzierbaren Gruppen vorhandene Nitrogruppen unangegriffen läfst. MICHAELIS[2] und LÖSSNER berichten nämlich, dafs, wenn man Nitrophenylarsinsäure mit phosphoriger Säure behandelt, man Dinitroarsenobenzol nach folgender Gleichung erhält:

$$2\,C_6H_4{<}{\substack{NO_2 \\ AsO(OH)_2}} + 4\,H_3PO_3 = C_6H_4{<}{\substack{NO_2 \\ As}}\!\!=\!\!=\!\!{\substack{O_2N \\ As}}{>}H_4C_6 + 4\,H_3PO_4 + 2\,H_2O.$$

[1] *B.* 33. LXVII. — [2] *B.* 27. 263.

Das Reduktionsprodukt scheidet sich als gelber Niederschlag aus, wenn man eine wässerige Lösung von Nitrophenylarsinsäure mit phosphoriger Säure eine Zeit lang kocht. Die Reaktion verläuft jedoch so nicht quantitativ und wird deshalb zweckmäfsiger im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. 10 g Nitrophenylarsinsäure wurden mit Wasser und 40 g krystallisierter phosphoriger Säure 12 Stunden lang auf 115° erhitzt, der abgeschiedene gelbe Körper abfiltriert, mit heifsem Wasser bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaktion gewaschen und der Rückstand auf Thontellern oder auf Papier getrocknet. Ausbeute 80 % der Theorie.

Phosphorpentasulfid.

Andreocci[1] hat gefunden, dafs beim Erhitzen von Pyrazolonkörpern mit Phosphorpentasulfid sauerstofffreie Körper erhalten werden. Die Methode ist gewifs vielfacher Anwendung auf pyridonartige Körper fähig.

Knorr und Duden[2] erhitzten z. B. ein inniges Gemenge von 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon mit der doppelten Menge Phosphorpentasulfid im Ölbade längere Zeit auf 220°. Nach dem Nachlassen der Schwefelwasserstoffentwickelung wurde die Reaktionsmasse gepulvert, mit Sodalösung übergossen und die Pyrazolbase mit Wasserdampf übergetrieben.

```
        C6H5.N                              C6H5.N
C6H5.C /      \ NH                  C6H5.C /      \ N
      ||       |      geht über in        ||       ||       .
     HC ------ CO                         HC ------ CH
```

Widmann[3] reduzierte auf diesem Wege das Phenyloxytriazol

```
  C6H5.N                C6H5.N
HN /   \ CH           N /   \ CH
  |     ||      zu     ||     ||
OC ---- N             HC ---- N
```

1.Phenyl-1,2,4-triazol, indem er 5 g von ihm mit 10 g Phosphorpentasulfid innig zusammenrieb und die Mischung 6 Stunden auf 230—260° erhitzte. Während der Reaktion entwich Schwefelwasserstoff. Nach dem Erkalten stellte das Produkt eine gelbbraune, glasige Masse dar. Diese wurde mit Kaliumkarbonatlösung ausgekocht und die von einem schwarzen Pulver abfiltrierte dunkelbraune Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die gelbliche Chloroformlösung ergab beim Verdampfen ein Öl, das leicht zu einem strahlig-krystallinischen Körper erstarrte. Zur Reinigung wurde er mit Wasserdämpfen destilliert und aus dem Destillate wieder mit Chloroform ausgezogen. Die Ausbeute war gering.

Phosphortrisulfid.

Wie Geuther[4] gezeigt hat, führt Phosphortrisulfid Phenole, die man mit ihm etwa 4 Stunden am Rückflufskühler erhitzt, in die zugehörigen

---

[1] *B.* 24. R. 648. — [2] *B.* 26. 103. — [3] *B.* 26. 2615. — [4] *Ann.* 221. 56.

Kohlenwasserstoffe über. Phenol selbst giebt eine Ausbeute von etwa 25 % Benzol, neben dem sehr grofse Mengen von Phosphorsäurephenylester, entsprechend dem Verlauf der Reaktion nach der Gleichung

$$8C_6H_5.OH + P_2S_3 = 2PO_4.(C_6H_5)_3 + 3H_2S + 2C_6H_6$$

entstehen.

Schwefel.

Zu den Substanzen, welchen ihr Sauerstoff erstaunlich schwer zu entziehen ist, gehört das Diphenylsulfon $C_6H_5—SO_2—C_6H_5$. Krafft und Vorster[1] fanden schliefslich im Schwefel diejenige Substanz, mit Hilfe deren man es unter Entwickelung von schwefliger Säure in Sulfobenzid überführen kann. Wenn nun auch die dazu nötige Reaktionstemperatur der Anwendung des Schwefels bei minder beständigen Sulfonen hinderlich ist, so hätte man doch vielleicht annehmen dürfen, dafs die Frage in betreff der Reduktion der Sulfone wenigstens im genannten Falle ihre experimentelle Beantwortung gefunden habe und dafs der Sulfongruppe aller Sauerstoff beim Erhitzen mit Schwefel durch diesen entzogen worden sei. In Widerspruch zu einer solchen naheliegenden Erklärung tritt aber die auffallende Wahrnehmung, dafs das Diphenylsulfon von gelbem Phosphor trotz seiner grofsen Verwandtschaft zum Sauerstoff selbst bei 250° ganz unverändert gelassen wird. Hiernach scheint der obige Prozefs wesentlich auf der eigenartigen Natur des Schwefelatoms zu beruhen, das im Gegensatz zum Phosphor leicht auf die ihm unter den verschiedensten Gesichtspunkten nahestehende Sulfogruppe einwirkt. (Und es ergab sich in der That, dafs auch das Selen, im periodischen System der Nachbar des Sauerstoffs und des Schwefels, wenn man es mit Diphenylsulfon, im Verhältnis von einem Atom Selen zu einem Molekül des Sulfons, unter gewöhnlichem Druck erhitzt, der Sulfogruppe zwar nicht den Sauerstoff entzieht, wohl aber diese Gruppe vollständig verdrängt: man gelangt so, mit recht guter Ausbeute, vom Diphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_5$ zum Phenylselenid $C_6H_5.Se.C_6H_5$.)

So erforderte denn ein erfolgreiches Arbeiten nach dieser Reduktionsmethode ihr genaues Studium, das aber auch zum gewünschten Ziele führte. Erhitzt man ein Molekül Sulfobenzid mit einem Atom Schwefel in einer Retorte, und zwar unter gewöhnlichem Druck, so erfolgt in der Nähe der Siedetemperatur bald lebhafte Entwickelung von Schwefeldioxyd und der Prozefs verläuft im wesentlichen nach der Gleichung:

$$C_6H_5—SO_2—C_6H_5 + S = C_6H_5—S—C_6H_5 + SO_2.$$

Destilliert man, sobald die Entwickelung von schwefliger Säure nachgelassen hat, in die Vorlage über und rektifiziert das entstandene Phenylsulfid im stark luftverdünnten Raume, so erhält man daneben noch das höher siedende Phenyldisulfid vom Schmelzpunkt 60°. Wie ein Sonderversuch zeigte, ist dieses Phenyldisulfid ein sekundäres Produkt, das seine Entstehung wohl nur der Anlagerung von Schwefel an das zuerst gebildete Phenylsulfid verdankt:

$$C_6H_5—S—C_6H_5 + S = C_6H_5—S_2—C_6H_5.$$

[1] *B.* 26. 2813.

Durch Erhitzen von reinem Phenylsulfid mit Schwefel, nach den Gewichtsverhältnissen der vorstehenden Gleichung, während etwa 3 Stunden bis zum gelinden Sieden der Mischung erhält man nämlich ein Produkt, aus dessen unter 15 mm zwischen 185—205° siedender und teilweise erstarrender Hauptfraktion das Phenyldisulfid sich in reichlicher Menge abscheiden läfst. Natürlich ist bei Einwirkung des Schwefels auf Sulfobenzid, unter Anwendung der obigen Mengenverhältnisse, infolge der Entstehung von Phenyldisulfid, eine äquivalente Menge von Sulfobenzid unangegriffen geblieben und in dem höchst siedenden Anteil des rohen Phenylsulfids enthalten. Man ist indessen im stande, die Bildung des Phenyldisulfids und das Zurückbleiben von Sulfobenzid, bei der Umsetzung des letzteren mit einem Atom Schwefel, zu vermeiden oder doch auf ein Minimum zu beschränken. Denn gleiche Moleküle Phenyldisulfid und Sulfobenzid zersetzen sich schon bald, wenn man ihre Mischung im offenen Gefäfs zu gelindem Sieden, also über 300°, erhitzt, zum weitaus gröfsten Teil nach der Gleichung:

$$C_6H_5-S_2-C_6H_5 + C_6H_5-SO_2-C_6H_5 = 2\,C_6H_5-S-C_6H_5 + SO_2.$$

Mit Rücksicht hierauf verfährt man zur möglichst vorteilhaften Umwandlung des Sulfobenzids durch Schwefel in Phenylsulfid folgendermafsen. Nachdem man Sulfobenzid und Schwefel, in den obigen Verhältnissen, während mehrerer Stunden erhitzt hat, läfst die Entwickelung von Schwefeldioxyd besonders auch deshalb nach, weil das nun schon vorwiegende Phenylsulfid (Siedepunkt 292°) die Siedetemperatur der Mischung soweit herabdrückt, dafs die Reaktion aufhört. Destilliert man aber nunmehr das Phenylsulfid langsam ab, dann steigt allmählich der Siedepunkt des Rückstandes wieder und findet erneute Reaktion und weitere Bildung von Phenylsulfid namentlich auch im Sinne der letzten obigen Gleichung statt. Solange dieses wiederum der Fall ist, destilliert man nicht weiter ab, sondern erhitzt nur bis zur Entwickelung von Schwefeldioxyd. Erst wenn diese wiederum stockt, wird das neugebildete Phenylsulfid übergetrieben und mit dem ersten Destillat vereinigt. Durch nochmalige Wiederholung eines derartigen Verfahrens erhält man bei sorgfältiger Absonderung des Phenylsulfids dieses aus dem Diphenylsulfon in einer Ausbeute von etwa 75 % der Theorie.

Auf dem gleichen Wege haben sie, wenn auch mit schlechterer Ausbeute, $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon in $\beta\beta$-Dinaphtylsulfid übergeführt. Dagegen liefs sich das Diparatolylsulfon wegen seiner geringen Beständigkeit so nicht reduzieren.

Schwefelsesquioxyd.

Die reduzierende Wirkung des Schwefels haben wir vorangehend kennen gelernt. Höchst bemerkenswert gestaltet sich dieselbe in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure, oder anders ausgedrückt, in Form des Schwefelsesquioxyds, welches eine Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure darstellt.

Dieses merkwürdige, in neuerer Zeit in seinen Wirkungen erst näher als Reduktionsmittel untersuchte Reagens kann natürlich nur gegenüber sehr widerstandsfähigen Körpern in Anwendung gebracht werden. Dann offenbart

es aber eine Art von Proteusnatur, die bisher fast nur am Dinitronaphtalin und Dinitroanthrachinon genauer untersucht ist.

Sicher ist, dafs es die Nitrogruppen reduziert. Jedoch gleichzeitig wirkt die Schwefelsäure oxydierend, aber bei vorsichtigem Arbeiten nicht immer auch sulfierend ein. Dieser Oxydationswirkung widerstehen nun die Amidogruppen nicht immer und werden hierbei durch Hydroxyl ersetzt. Beim Anthrachinonderivat geht die Hydroxylierung sehr leicht weiter, wir kennen ja diese Einwirkung der Schwefelsäure auf sie von der Schwefelsäure als Oxydationsmittel (Seite 919) her, und so erhält man aus dem Dinitroprodukt Polyoxyanthrachinonsulfosäuren. Beim Naphtalin bildet sich dagegen Dioxynaphtochinon, das sogenannte Naphtazarin. Hier tritt also neben Oxydation Entamidierung ohne Sulfierung ein.

OH O
HO
O

Das Naphtazarin ist ein wertvoller schwarzer Farbstoff. Eine Methode, ihn durch Oxydation zu gewinnen, welche das Patent 84892 angiebt, das ziemlich gleichzeitig mit der Anwendung des Schwefelsesquioxyds zu seiner Gewinnung veröffentlicht worden ist, kennen wir von Seite 923. Alle sonstigen älteren Darstellungsweisen dieses Körpers liefern schlechte Ausbeuten, so das Erhitzen des $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalins mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200—300° mit oder ohne Zusatz von Zink.[1] Dagegen kommt man ganz leicht zu ihm, wenn man z. B. 10 kg gepulvertes Dinitronaphtalin[2]

NO_2
NO_2

in 200 kg Schwefelsäuremonohydrat einrührt, und dazu unter Umrühren, und indem man die Temperatur nicht über 40° steigen läfst, eine Schwefelsesquioxydlösung, erhalten durch Lösen von 5 kg Schwefel in 50 kg rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt, giebt. Die Reaktion vollzieht sich fast momentan, und ihr Ende ist daran zu erkennen, dafs man beim Eintragen einer Probe in kaltes Wasser eine prachtvoll blaue Lösung des schon früher[3] beobachteten stickstoffhaltigen Zwischenproduktes erhält, welches beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Ammoniakabspaltung in Naphtazarin übergeht. Man giefst nun in kaltes Wasser, filtriert vom abgeschiedenen Schwefel ab, erhitzt die Lösung zum Kochen, bis die ursprünglich blaue Farbe in die rote des Naphtazarins übergegangen ist, läfst erkalten, sammelt das abgeschiedene chemisch reine Naphtazarin auf einem Filter und wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion.

---

[1] *B.* 11. 1322 und *D. R.-P.* 41518.
[2] *D. R.-P.* 71386. — [3] *B.* 4. 439.

(Merkwürdig[1] ist, und deshalb soll es hier nicht unerwähnt bleiben, daſs gegen alle Erwartung auch $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalin

NO_2

NO_2 .

unter Zugabe geeigneter Reagentien Naphtazarin liefert. Als solche Reagentien eignen sich für dasselbe eine groſse Anzahl reduzierend wirkender Mittel wie Anilin u. s. w., und läſst man dieses auf das $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitrochinon in Gegenwart von konzentrierter aber nicht rauchender Schwefelsäure bei 125—130° einwirken, so bekommt man auch hier ein stickstoffhaltiges Zwischenprodukt, welches durch Aufkochen der mit Wasser verdünnten Schmelze in Naphtazarin übergeht.)

Weiter sei mitgeteilt, daſs man statt des Schwefels zur Bildung von Schwefelsesquioxyd auch Schwefelwasserstoff[2] durch die rauchende Schwefelsäure leiten kann. Den Schwefelwasserstoff hinwiederum können Substanzen, welche leicht Schwefel abgeben, wie Chlorschwefel S_2Cl_2 u. s. w., vertreten.

Über das Verhalten des 1,5-Dinitroanthrachinons gegen Schwefelsesquioxyd

O NO_2

NO_2 O

sind wir durch Schmidt und Gattermann[3] sehr genau unterrichtet. Sie teilen in ihrer Arbeit mit, daſs es schon durch das D. R.-P. 6526 bekannt war, daſs durch Erhitzen von Mono- und Dinitroanthrachinon mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure Farbstoffe entstehen. Die Reaktion verläuft aber in komplizierter Weise und sehr unglatt, die erhaltenen Produkte färben in trüben Nüancen an und sind zu keiner technischen Verwendung gelangt. Wesentlich anders ist jedoch der Sachverhalt, wenn man auf Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxyd, also die Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure einwirken läſst, ein Verfahren, welches zuerst durch das deutscherseits angemeldete französische Patent No. 224740 im Jahre 1892 bekannt geworden ist.

Hierbei ist der Verlauf der Reaktion ein überraschend glatter. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man verschiedene, technisch wichtige Farbstoffe, so z. B. entsteht aus 1,5-Dinitroanthrachinon durch Erhitzen auf 130° mit Schwefel und rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure des Hexaoxyanthrachinons. Sehr bemerkenswert ist weiter, daſs mittels Schwefelsesquioxyd die Umwandlung des Dinitroanthrachinons in gefärbte Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Sie konnten konstatieren, daſs, wenn man auf 1,5-Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxyd unter solchen Bedingungen einwirken läſst, daſs sekundäre Reaktionen möglichst ausgeschlossen

---

[1] *D. R.-P.* 76922. — [2] *D. R.-P.* 77330. — [3] *B.* 29. 2938.

werden, als Hauptprodukte der Reaktion Diamidodioxyanthrachinone entstehen, dafs es dann also hauptsächlich als Reduktionsmittel wirkt.

Um namentlich die Amidokörper zu erhalten, werden 20 g fein zerriebenes 1, 5-Dinitroanthrachinon in 300 g Schwefelsäuremonohydrat suspendiert und mit einer Lösung von 5 g Schwefel in 100 g rauchender Schwefelsäure von 40 % Schwefelsäureanhydridgehalt versetzt. Die Reaktion beginnt sofort unter Selbsterwärmung. Man trägt dafür Sorge, dafs sich die Temperatur zwischen 40—45° erhält, wobei die Einwirkung nach $^1/_2$—1 Stunde beendet ist, giefst hierauf die Lösung in 400 g Schwefelsäure von 60° B. und rührt in diese Mischung so lange kaltes Wasser ein, bis die Temperatur auf 100 bis 110° gestiegen ist, eine Operation, die den Zweck hat, vorhandene Schwefelsäureester der Amidoxyanthrachinone (siehe Seite 569) zu verseifen. Nach dem Erkalten filtriert man von etwas Schwefel und von unverändertem Dinitroanthrachinon ab. In der Schwefelsäurelösung sind vier Körper α, β, γ und δ vorhanden, von denen die in gröfserer Menge erhaltenen Körper α und β aufser durch die Analyse auch sonst als Diamidodioxyanthrachinone sicher identifiziert wurden. Vom α-Körper zeigten sie im besonderen, dafs ihm die Konstitution

HO CO NH_2

NH_2 CO OH

zukommt, er also ein Di-p-amidoanthrarufin ist.

Während somit hier durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf aromatische Nitrokörper als erste fafsbare Reaktionsprodukte Amidophenole erhalten worden waren, fand man später,[1] dafs Dinitroanthrarufindisulfosäure nicht, wie hiernach zu erwarten war, Diamidoanthrachrysondisulfosäure, sondern indem die Nitrogruppen einfach zu Amidogruppen reduziert werden, Diamidoanthrarufindisulfosäure liefert. Die Reaktion verläuft sehr glatt, und wie die Dinitroanthrarufindisulfosäure verhält sich das entsprechende Chrysazinderivat. Man erwärmt z. B. eine Mischung von 10 kg Dinitroanthrarufindisulfosäure, 200 kg Oleum von 20 % Anhydridgehalt und 5 kg Schwefelblumen auf 50 bis 80° so lange, bis keine unveränderte Nitrosäure mehr nachweisbar ist. Hierauf giefst man die Schmelze in kaltes Wasser, filtriert eventuell vom abgeschiedenen Schwefel ab, und salzt die Diamidoanthrarufindisulfosäure aus.

So mag die Einwirkung des Schwefelsesquioxyds noch auf viele Nitroverbindungen zu neuen Verbindungen führen und eine gute Darstellungsmethode mancher lange bekannter Körper abgeben. Was mögen z. B. Nitrobenzol oder Dinitrobenzol mit ihm liefern? Werden es Amidosulfosäuren, Oxysulfosäuren oder nur mehrwertige Phenole, oder wird es Chinon, oder werden es Oxychinone sein?

Schwefelwasserstoff.

Die reduzierenden und hydrierenden Wirkungen des Schwefelwasserstoffs in neutraler oder saurer Lösung sind gering. Für letztere ist es vielleicht

[1] *D. R.-P.* 108362.

vorteilhaft, ihn in statu nascendi zur Verwendung zu bringen, was man durch Zugabe von Schwefelcalcium oder Schwefelbarium u. s. w. zum Reaktionsgemisch bewirken kann.

Dagegen ist seine reduzierende Wirkung in Gegenwart von Alkali eine sehr bedeutende, und da ist es üblich, so zu verfahren, dafs man in ammoniakalische Lösungen Schwefelwasserstoffgas leitet, weil hernach das Schwefelammonium auf dem Wasserbade wieder entfernt werden kann. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dafs Ammoniak nicht immer das richtige Alkali ist. Giebt doch schon HOFMANN[1] im Jahre 1857 an, dafs, während Nitrophenol in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff nur schwer angegriffen wird, die Reduktion zu Amidophenol schnell und ohne Schwierigkeit in einer Lösung von Kali oder Natron gelingt. Zumal nun Schwefelkalium und Schwefelnatrium käuflich sind, und man durch ihr Eintragen die Mühe des Einleitens von Schwefelwasserstoffgas vermeiden kann, ist diese Reduktionsmethode, über die wir noch Genaues hören, gewifs häufig dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Flüssigkeit vorzuziehen. Wie wir sehen werden, entstehen aufserdem bei Anwendung des letzteren Verfahrens manches Mal schwefelhaltige Produkte.

a) Schwefelwasserstoff in neutralen Flüssigkeiten.

LIEBIG und WÖHLER[2] erhielten beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine siedende Lösung von Alloxan Dialursäure:

$$CO\genfrac{<}{}{0pt}{}{NH-CO}{NH-CO}\!>CO + H_2S = CO\genfrac{<}{}{0pt}{}{NH-CO}{NH-CO}\!>CH.OH + S.$$

THIELE[3] löste Azodikarbonamid in etwa 300 Teilen siedendem Wasser, und leitete so lange Schwefelwasserstoffgas ein, bis an Stelle des roten Azokörpers ein rein weifser Niederschlag von Schwefel getreten war. Aus dem Filtrat krystallisierte sodann das Hydrazodikarbonamid aus.

$$CO\genfrac{<}{}{0pt}{}{N=\!=\!=N}{NH_2\quad H_2N}\!>CO + H_2S = CO\genfrac{<}{}{0pt}{}{NH-HN}{NH_2\quad H_2N}\!>CO + S.$$

Nach MERZ und WEITH soll Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Kupferpulver besser wirken.

b) Schwefelammonium.

Man verwendet Schwefelammonium sowohl in wässerigen als auch in alkoholischen Lösungen, weit mehr aber in letzterer Form.

Mit wässerigen Flüssigkeiten pflegt man so zu verfahren, dafs man nach Ammoniakzusatz Schwefelwasserstoff einleitet. Ist dann die Reduktion noch nicht beendigt, so giebt man neuerdings Ammoniak zu, fährt mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs fort, und wiederholt dieses nötigenfalls noch mehrere Male.

Statt der freien Nitro- oder Nitrosoverbindungen kann man bei dieser Methode auch Salze oder salzähnliche Derivate verwenden. So reduzierten

---

[1] *Ann.* 103. 351. — [2] *Ann.* 26. 276. — [3] *Ann.* 270. 44.

STENHOUSE und GROVES[1] Nitrosonaphtol zu Amidonaphtol, indem sie (statt seines für den Zweck früher empfohlenen Ammoniumsalzes) das Bariumsalz in verdünntem Ammoniak aufschlemmten, und Schwefelwasserstoff einleiteten. Dieses Salz wird nämlich wegen seiner lockeren Beschaffenheit und feinen Zerteilung leichter angegriffen und umgewandelt. Es nimmt anfangs eine tiefgrüne Färbung an, sobald aber die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, verschwindet der grüne Niederschlag und an seiner Statt erscheinen die fast farblosen Schuppen des Amidonaphtols.

Die erste Nitrogruppe, die überhaupt reduziert worden ist, ist mittels alkoholischen Schwefelammoniums, zu dem wir jetzt übergehen, reduziert worden. ZININ[2] ist der Entdecker dieses Verhaltens von Nitrogruppen. Das Aufsehen, das es seiner Zeit erregte, war ungeheuer. Hier war eine Methode gefunden, um Kohlenwasserstoffe in stickstoffhaltige sauerstofffreie Basen zu verwandeln, und damit glaubte man bereits den Weg zur Synthese von Alkaloiden geebnet vor sich zu sehen. ZININ hat damals Nitrobenzol, dessen Darstellung aus Benzol MITSCHERLICH gelehrt hat, in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium zu Amidobenzol, also zu Anilin reduziert.

Alkoholische Lösungen von Schwefelammonium scheinen etwas schwächer zu wirken als wässerige. So giebt SCHULZE[3] an, dafs m-Nitrobenzamid wohl durch wässeriges, aber nicht durch weingeistiges Schwefelammonium reduziert wird.

Will man mit gesättigten alkoholischen Lösungen von ihm arbeiten, so bereitet man diese nach BAUMANN und FROMM[4] so, dafs man Alkohol von 65 % bei Zimmertemperatur erst mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff sättigt. Aus dieser Lösung krystallisiert das Ammoniumhydrosulfid nicht aus, was immer der Fall ist, wenn man wesentlich stärkeren Alkohol nimmt. Die Lösung wird sich zu Reduktionsarbeiten im offenen Gefäfs und im Einschlufsrohr eignen. Sie mufs einen Überschufs an Ammoniak enthalten, ohne welchen sie nicht zweckentsprechend wäre, worüber wir das Nähere beim Schwefelnatrium hören.

Ganz besonderes Interesse bieten die alkoholischen Lösungen des Schwefelammoniums zur Reduktion einer Nitrogruppe von mehreren. Lange Zeit hat diese Methode für die einzige für diesen Zweck brauchbare gegolten. Wir treffen aber in diesem Abschnitt noch auf eine Reihe anderer hierfür verwendbarer neuerer Verfahren, die oft bequemer sind. Manches Mal gelingt es überhaupt kaum, auf diesem Wege die zweite Gruppe zu reduzieren. So kann man Orthonitroanilin[5] selbst stundenlang mit Schwefelammonium kochen, ohne dafs seine neben der Amidogruppe vorhandene Nitrogruppe angegriffen wird. Man wird aber wohl in der Annahme nicht fehl gehen, dafs, wenn die Amidogruppe acyliert wird, nunmehr auch die zweite Nitrogruppe durch Schwefelammonium reduziert wird.

Schon GIRARD[6] reduzierte die Pikrinsäure $C_6H_2.(NO_2)_3.OH$ zur Pikraminsäure $C_6H_2.(NO_2)_2.NH_2.OH$, indem er eine kaltgesättigte alkoholische Lösung der ersteren mit Ammoniak neutralisierte und sodann mit Schwefel-

---

[1] *Ann.* 189. 154. — [2] *Ann.* 44. 283 und *J. pr. Ch.* 1. 36. 98.
[3] *Ann.* 251. 158. — [4] *B.* 28. 908. — [5] *B.* 25. 987. — [6] *Cr.* 36. 421 (1854).

wasserstoff sättigte. Das sich ausscheidende Ammoniumsalz der letzteren zerlegte er mit Essigsäure. Dieses Verfahren soll das für Laboratorien noch heute geeignetste[1] sein.

Auch TIEMANN[2] hat auf diesem Wege von drei Nitrogruppen nur die eine reduziert, indem er Trinitrotoluol in Dinitrotoluidin überführte. Die schlechte Ausbeute, welche BEILSTEIN[3] nach dem Verfahren TIEMANNS erhielt, veranlafste ihn, eine bessere Ausbeuten liefernde Methode mitzuteilen. Nach ihm soll man 1 Teil Trinitrotoluol mit 2 Teilen Weingeist anrühren und allmählich die theoretische Menge Schwefelwasserstoff (3 Mol.) in Form einer konzentrierten wässerigen Lösung von Schwefelammonium zufügen. Nach jedem Zusatz von ihm reibt man den Niederschlag gut durch, läfst dann kurze Zeit stehen und fällt endlich mit Wasser. Den abfiltrierten und gewaschenen Rückstand kocht man so lange mit verdünnter Salzsäure aus, als Ammoniak noch in dieser eine Fällung verursacht. Durch Umkrystallisieren erhält man schliefslich reines Dinitrotoluidin.

BADER[4] erhielt in folgender Art mit fast quantitativer Ausbeute aus Trinitrobenzol Dinitroanilin: 15 g von ersterem wurden mit 450 ccm absolutem Alkohol in einem geräumigen Kolben übergossen und am Rückflufskühler auf dem Wasserbade gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Alsdann liefs er aus einem Scheidetrichter durch die Kühlröhre tropfenweise ca. 90 ccm Schwefelammonlösung zufliefsen, wobei der Kolbeninhalt fortwährend in starkem Sieden erhalten werden mufs. Schon durch die ersten Tropfen des zugesetzten Reduktionsmittels wird die Lösung braunrot gefärbt. Nachdem alles eingeflossen ist, läfst man noch 1—1$^1/_2$ Stunden weiter sieden und giefst dann unter heftigem Rühren in 2—3 Liter eiskaltes Wasser, wobei sich das Dinitroanilin sogleich in gelben Flocken ausscheidet.

KÜSTER und STALLBERG[5] führten die Reduktion des Dinitromesitylens zu Nitroamidomesitylen anfangs nach den Angaben von MAULE[6] und KNECHT[7] aus, indem sie die Verbindung in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff am Rückflufskühler behandelten. Die Operation ist jedoch eine mifsliche, denn einmal verstopft das in grofser Menge entweichende Schwefelammonium sehr leicht den Kühler, weiter verursacht der bald zur Ausscheidung gelangende Schwefel starkes Stofsen, und schliefslich war nach zweitägigem Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom von 50 g Ausgangsmaterial noch nicht die Hälfte reduziert. Sie fanden dann, dafs die Reduktion jedoch ganz glatt im gewünschten Sinne erfolgt, wenn man bei 100^0 unter Druck arbeitet. Ein Autoklav wurde mit 100 g Dinitromesitylen, 100 g Ammoniak von 30$^0/_0$ und 300 g absolutem Alkohol beschickt, das Gemisch mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und 20 Stunden in kochendes Wasser gestellt. So wurden 83$^0/_0$ von der möglichen Ausbeute an reinem Nitroamidomesitylen erhalten.

Diese Reduktion nur einer Nitrogruppe kann zur Entstehung von Isomeren Veranlassung geben. So führt nach KEHRMANN[8] alkoholisches Schwefelammonium das 1-Amino-2,4-dinitrobenzol, also Dinitroanilin gleichzeitig in die beiden theoretisch vorauszusehenden Nitrodiamine über.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 48. 425. — [2] *B.* 3. 218. — [3] *B.* 13. 243.
[4] *B.* 24. 1654. — [5] *Ann.* 278. 213. — [6] *Ann.* 141. 133.
[7] *Ann.* 215. 98. — [8] *B.* 28. 1707.

NH_2, NO_2, NO_2 (Benzolring) giebt NH_2, NH_2, NO_2 (Benzolring) und NH_2, NO_2, NH_2 (Benzolring).

Zur Trennung der beiden Reduktionsprodukte voneinander kann man den Umstand benutzen, dafs das Derivat des Paraphenylendiamins stärker basisch und in Wasser viel löslicher ist, als dasjenige des Orthophenylendiamins. Man verdampft die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen die Hauptmenge des Nitroorthodiamins auskrystallisiert ist, auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht wiederholt mit siedender, stark verdünnter Salzsäure aus und fällt die filtrierte heifse Lösung der Chlorhydrate vorsichtig mit Ammoniak, wodurch es gelingt, fast alles Nitroorthodiamin abzuscheiden. Sobald kein Niederschlag mehr entsteht, wird filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert dann auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak nach dem Abkühlen das Paraderivat in grünglänzenden Nädelchen, welche zur vollkommenen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Wie die weiteren Untersuchungen KEHRMANNS ergeben haben, scheint diese Bildungsweise der Nitroparadiamine neben den Nitroorthodiaminen durch Reduktion der Dinitraniline vom Typus des 1-Amino-2,4-dinitrobenzols mit alkoholischem Schwefelammonium eine sehr allgemeine zu sein.

Durch Reduktion von Isatinanilid[1] kommt man zu Indigo, und zwar ist das beste Reduktionsmittel auch hierfür Schwefelammonium. Läfst man in eine erwärmte Lösung von 2 kg α-Isatinanilid in 60 kg Alkohol unter Rühren rasch 40 kg einer frisch bereiteten 10 % Schwefelwasserstoff enthaltenden Schwefelammoniumlösung einfliefsen, so tritt unter Selbsterwärmung und vorübergehender Grün- und Blaufärbung sofortige Abscheidung von Indigo in Krystallnädelchen ein. Man erwärmt zum Schlufs noch kurze Zeit zum Kochen, worauf man den Indigo abfiltriert. Etwas beigemengter Schwefel kann ihm durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden.

Auch kann man so verfahren, dafs man in eine warme Lösung von 20 kg α-Isatinanilid in 80 kg Benzol unter gutem Rühren rasch 40 kg der erwähnten Schwefelammoniumlösung einfliefsen läfst. Unter Entfärbung der himbeerroten Benzollösung scheidet sich in kurzer Zeit der Indigo krystallinisch ab. Geht man von den Homologen des α-Isatinanilids[2] aus, so erhält man homologe Abkömmlinge des Indigo.

Die Neigung der Orthoamidokörper zur inneren Anhydridbildung kann sich bei ihrer Reduktion aus dem Nitrokörper gleichzeitig mit der Reduktion geltend machen. Das bekannteste Beispiel hierfür ist der sofortige Übergang der o-Nitrozimtsäure über die Amidosäure ins Karbostyril, also in das α-Oxychinolin, wodurch dieses das endgültige Reduktionsprodukt der ersteren Säure ist.

$C_6H_4(CH{=}CH{-}COOH)(NO_2)$ ⟶ $C_6H_4(CH{=}CH{-}COOH)(NH_2)$ ⟶ C_6H_4 $\begin{matrix} CH{=}CH \\ N{=}C.OH \end{matrix}$ $+ H_2O$.

[1] *D. R.-P.* 119280. — [2] *D. R.-P.* 119831.

Das beste Reduktionsmittel für diesen Zweck ist wieder alkoholisches Schwefelammonium, wie die Untersuchungen von FRIEDLÄNDER und OSTERMAIER[1] ergeben. Aus diesen folgt, dafs für die Darstellung des Karbostyrils nur die Methode von MORGAN[2] zweckmäfsig ist, welche eben in der Reduktion des Orthonitrozimtsäureesters mit wässerigem Schwefelammonium besteht, wenn die wässerige Lösung durch eine alkoholische ersetzt wird. Bei MORGANS Reduktion der freien Nitrosäure beeinträchtigt die Bildung bedeutender Mengen harziger Produkte wesentlich die Ausbeute und erschwert die Reinigung des Karbostyrils. Verwendet man bei Darstellung von Karbostyril aus Orthonitrozimtsäureester dagegen alkoholisches Schwefelammonium, so verläuft die Reaktion ohne die geringste Harzbildung. Diese Verbesserung des Reaktionsverlaufes hat sicherlich ihren Grund darin, dafs die Hydroxylgruppe der freien Säure hier verhindert ist, Kondensationen in anderen Richtungen, die zu Harzen führen, zu ermöglichen. Indessen entsteht hierbei neben Karbostyril stets in gröfserer oder geringerer Menge ein dem Karbostyril verwandter Körper, ein Oxykarbostyril, das bei der Reduktion mit wässerigem Schwefelammonium nur spurenweise auftritt, ohne dafs es ihnen gelang, durch Variieren der Konzentration bezw. der Quantität des Reduktionsmittels oder der Dauer der Einwirkung seine Entstehungsbedingungen zu präzisieren. Zur Gewinnung beider Substanzen verfahren sie in folgender Weise:

Orthonitrozimtsäureester wird in Portionen von 30—40 g mit einem Überschufs von konzentriertem alkoholischem Schwefelammonium einige Stunden im Wasserbade in starkwandigen Selterflaschen erwärmt. Nach vollendeter Reduktion scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein Teil des Oxykarbostyrils als Ammoniumsalz in glänzenden Blättchen aus und kann durch Abfiltrieren gewonnen werden. Die alkoholische durch ausgeschiedenen Schwefel stark braun gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit sehr verdünnter heifser Natronlauge extrahiert. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung reines Karbostyril, während Oxykarbostyril sich erst auf Zusatz von Schwefelsäure ausscheidet.

Sehr stark reduzierende Wirkungen kann man durch alkoholisches Schwefelammonium im Einschlufsrohr bei Temperaturen über 100° erzielen.

Die Reduktion des o-Nitrodiphenylamins zu Phenyl-o-phenylendiamin (o-Amidodiphenylamin) gelingt nach SCHÖPFF[3] auf diesem Wege leicht durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium während 4 Stunden bei 120°. Der gröfste Teil des Alkohols wird hernach verdunstet und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure versetzt; zur Abscheidung des Schwefels wird einige Zeit aufgekocht, das Filtrat mit Tierkohle geklärt und der Amidokörper mit Ammoniak gefällt. Zur weiteren Reinigung löst man in Alkohol, entfärbt nochmals mit Kohle und fällt mit Wasser. Man erhält so den Amidokörper in Nadeln.

Auch JACOBSON und FISCHER[4] haben die Reduktion des Anilidonitrophenetols zu m-Anilido-p-Phenetidin

---

[1] *B.* 14. 1916. — [2] *Ch. N.* 36. 269.
[3] *B.* 23. 1842.
[4] *B.* 26. 685.

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(OC_2H_5)(NO_2) + H_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(OC_2H_5)(NH_2) + 2\,H_2O$$

mittels alkoholischen Schwefelammoniums in geschlossenem Rohr ausgeführt, nachdem sich gezeigt hatte, dafs ein Gemisch von Zinnchlorür bezw. Zinn und Salzsäure selbst unter Zusatz von Alkohol die Reduktion nur äufserst langsam bewirkt. Je 0,5 g des Nitrokörpers wurden mit 15 ccm Alkohol und 10 ccm einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung, welch letztere in 100 ccm etwa 11 g Schwefelammonium enthielt, 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde alsdann in eine Schale gebracht, der Alkohol verjagt, der Rückstand etwa 20 Minuten mit sehr verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade digeriert; der in Salzsäure unlösliche Teil erwies sich als reiner Schwefel; die davon filtrierte salzsaure Lösung wurde im Kohlensäurestrom auf ein kleines Volum eingeengt, worauf nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat der entstandenen Base reichlich ausfiel. Aus dem salzsauren Salze wurde durch Natronlauge die freie Base zunächst milchig abgeschieden; nachdem sie durch kurzes Stehen flockig und filtrierbar geworden war, wurde sie aus verdünntem Alkohol krystallisiert.

Wir haben nun noch darauf zurückzukommen, dafs durch die Einwirkung von Schwefelammonium auf die zu reduzierenden Körper auch schwefelhaltige Körper statt der Reduktionsprodukte erhalten werden können. Genaueres darüber ist z. B. von Ketonen bekannt.[1] Da dieses wohl damit zusammenhängen wird, dafs in Gegenwart des Alkalis Kondensationswirkungen eintreten, wird man deshalb Schwefelammonium zur Reduktion von Ketonen (Aldehyden) besser vermeiden.

Sind neben Nitrogruppen Chloratome am Ringe vorhanden, so können letztere bei entsprechender Stellungsisomerie so leicht austauschbar geworden sein, dafs das Schwefelammonium mit ihnen statt mit den Nitrogruppen reagiert. So erklärt sich die Beobachtung Beilsteins und Kurbatows,[2] die in der Hoffnung, nur eine Nitrogruppe im Chlordinitrobenzol zu reduzieren, alkoholisches Schwefelammonium auf diesen Körper einwirken liefsen, aber nicht Chlornitroanilin, sondern ein schwefelhaltiges Derivat, entstanden durch Austausch von Chlor gegen Schwefel, erhielten. Versuche auch in anderen Reihen überzeugten sie, dafs Schwefelwasserstoff auf Chlornitroderivate nur dann reduzierend einwirkt, wenn in den Nitrokörpern die Nitrogruppe nicht neben Chlor oder einer anderen Nitrogruppe gelagert ist, also z. B. im symmetrischen Nitrodichlorbenzol. In allen sonstigen Fällen wird durch Schwefelwasserstoff das Chlor oder die Nitrogruppe gegen Schwefel oder Schwefelwasserstoff ausgewechselt. Ganz ähnliches ist bei p-Nitrochlorbenzol[3] beobachtet. Unter derartigen Verhältnissen mufs man also Reduktionsmittel, die das Chloratom nicht beeinflussen, anwenden.

---

[1] *B.* 28. 907. — [2] *B.* 11. 2056. — [3] *B.* 29. 2362 u. 18. 331.

c) Schwefelnatrium.

Wenn bisher das Schwefelnatrium so wenig Verwendung als Reduktionsmittel gefunden hat, so erklärt sich das daraus, dafs man bei der Reduktion mit dem ihm chemisch so nahestehenden Schwefelammonium nicht besonders beachtet hat, dafs dieses nur in Gegenwart von überschüssigem Alkali ordentlich wirksam ist. Hat man ja mit ihm fast immer so gearbeitet, dafs man in die ammoniakalische Lösung Schwefelwasserstoff geleitet hat, wodurch man dieser Forderung, ohne es zu beabsichtigen, Genüge leistete.

Reduzierte man z. B. Azoxyphenol oder p-Nitrophenol durch Schwefelnatrium, so wurde infolge von reichlich entstehenden Nebenprodukten immer nur eine Ausbeute von etwa 50 % erreicht, bis Vidal[1] fand, dafs, wenn man dem Schwefelnatrium noch Ätznatron zufügt, die Bildung von Nebenprodukten aufhört.

Zu diesem Zwecke erhitzt er z. B. in einem mit einer Rührvorrichtung versehenen eisernen Behälter 3 kg Schwefelnatrium, 2,1 kg Azoxyphenol und 1,1 kg Ätznatron auf 180° und giebt Wasser zu, bis die gelbe Farbe des Azoxyphenols verschwunden ist.

$$HO.C_6H_4.\underbrace{N - N}_{O}.C_6H_4.OH + H_6 = 2\,C_6H_4{<}^{OH}_{NH_2} + H_2O.$$

Die Masse entnimmt er hierauf dem Apparat, löst sie in Wasser, und fällt das p-Amidophenol durch eine Säure. Ganz entsprechend verläuft die Reduktion des p-Nitrophenols, auch hier bleibt die Bildung des sonst auftretenden schwarzen Farbstoffs aus, und ebenso sind von ihm o-Nitrophenol und 1,2,4- sowie 1,2,6-Dinitrophenol reduziert worden.

Strakosch[2] hat bereits p-Dinitrostilben durch Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium unter Druck bei 100° reduziert, doch bildet sich hierbei hauptsächlich Nitroamidostilben. Elbs und Hörmann[3] haben mit etwas besserem Erfolge die Reduktion durch mehrfache Behandlung mit Zinn und alkoholischer Salzsäure durchgeführt. So sollte denn nach Friedländer[4] eine technische Verwertung des p-Diamidostilbens wegen der Schwierigkeit, welche die Reduktion des in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen Dinitroproduktes bietet, aussichtslos sein. Da fanden Freund und Niederhofheim,[5] dafs durch Schwefelnatrium oder Schwefelkalium die Reduktion sich leicht und in guter Ausbeute ausführen läfst. Dazu werden 100 g p-Dinitrostilben mit 1½ Litern Wasser aufgekocht und mit 250 g festem Schwefelnatrium versetzt. Sie erwähnen also nicht die Notwendigkeit der Anwesenheit von überschüssigem Alkali. Nach weiterem halbstündigem Kochen filtriert man, wäscht den Niederschlag heifs aus, löst in verdünnter Salzsäure, und fällt die Base durch Alkali.

Das krystallisierte Schwefelnatrium $Na_2S + 9\,H_2O$ mufs auch zur Reduktion einer von mehreren Nitrogruppen sehr geeignet sein, wenn man eine abgewogene Menge davon in Wasser löst, und in Gegenwart eines Alkaliüberschusses mit ihm so lange kocht, bis die Flüssigkeit keine Reaktion auf Schwefelwasserstoff mehr giebt.

---

[1] *D. R.-P.* 95755. — [2] *B.* 6. 329. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 39. 502.
[4] *Farbenfabrikation* 1. 516. — [5] *D. R.-P.* 115287.

Schweflige Säure.

Die schweflige Säure findet als solche sowie in Form von Sulfiten Anwendung.

a) Freie schweflige Säure.

Die schweflige Säure[1] als solche hat nur eine sehr geringe reduzierende Kraft, denn Nitrogruppen läſst sie unangegriffen. Dagegen eignet sie sich erfahrungsgemäſs besonders zur Überführung von Chinonen in Hydrochinone. Durch die wässerigen Chinonlösungen wird dazu schwefligsaures Gas geleitet. Beim Chinon selbst $C_6H_4\langle{}^{O}_{O}$ wird die Flüssigkeit durch Bildung eines Zwischenproduktes, des Chinhydrons, erst braun, entfärbt sich aber wieder unter Bildung von Hydrochinon, das aus der Flüssigkeit mit Äther extrahiert wird. Die Beständigkeit der Nitrogruppen ihr gegenüber ermöglicht auch die Gewinnung von Nitrohydrochinonen mit ihrer Hilfe. So erhielt NEF,[2] als er Nitrokumochinon mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von schwefligsaurem Gas und etwas Alkohol im Einschluſsrohr auf 100^0 erwärmte, Nitrohydrokumochinon.

Je reicher an Chlor das Chinon ist, um so schwieriger wird seine Überführung in das zugehörige Hydrochinon. So fanden CLAUS und BERKEFELD[3] die Überführung des 4,5-Dichlor-1,2-xylo-3,6-chinon ins Hydroderivat schon auffallend schwierig. Selbst durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure ist die Reaktion nicht zu erzwingen, und für die Einwirkung von schwefliger Säure ist es nötig, eine konzentrierte wässerige Lösung von ihr mit dem Chinon einige Zeit im Einschluſsrohr auf 100^0 zu erhitzen. Trichlorchinon wird ebenfalls noch durch schweflige Säure ins Hydroderivat übergeführt, aber die Überführung von Tetrachlorchinon[4] (Chloranil) gelingt erst mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

ZININ[5] teilt mit, daſs alkoholische Lösungen von Azobenzol durch schweflige Säure leicht in Benzidin übergehen, indem dabei sogleich des letzteren fast unlösliches Sulfat ausfällt.

$$\begin{matrix} C_6H_5-N \\ \| \\ C_6H_5-N \end{matrix} + H_2SO_3 + H_2 = \begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{matrix} \rangle H_2SO_4$$

Weit brauchbarer als die freie schweflige Säure erweisen sich in vieler Beziehung ihre neutralen und sauren Salze, von denen bisher nur die Natriumsalze zur Verwendung gelangt sind.

---

[1] Nach NEUMANN entwickelt man schwefligsaures Gas aus einem KIPPschen Apparat, welcher mit roher konzentrierter Schwefelsäure und einem zu Würfeln verarbeiteten Gemisch von 3 Teilen Calciumsulfit und 1 Teil Gips gefüllt ist. 0,5 kg erzeugen einen ungefähr 30 Stunden anhaltenden konstanten Gasstrom (*B.* 20. 1584).

[2] *Ann.* 237. 18. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 43. 585. — [4] *Ann.* 263. 29.

[5] *Ann.* 85. 328.

b) Natriumsulfit.

Das neutrale Natriumsulfit hat bis jetzt nur eine Verwendung im Sinne einer Reduktionswirkung, und zwar als dehalogenisierendes Mittel gefunden. Diese dehalogenisierende Kraft äufsert es, soweit gegenwärtig bekannt ist, aber nur gegenüber den Chloriden von Sulfosäuren. In diesen ersetzt es das Chlor einfach durch Wasserstoff, so dafs damit eine Reduktionsmethode der Sulfosäuren zu Sulfinsäuren gegeben ist.

Die Beobachtung rührt von BLOMSTRAND[1] her, der auf diesem Wege von der Toluolsulfosäure $C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{SO_3H}$ aus über deren Chlorid $C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{SO_2Cl}$ zur Toluolsulfinsäure $C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{SO_2H}$ kam. Auch LIMPRICHT[2] hat nach dem Verfahren die Nitrobenzolsulfosäure zur Nitrobenzolsulfinsäure reduziert. Hier ist also, entsprechend der Wirkung der freien schwefligen Säure, die Nitrogruppe während des Prozesses unangegriffen geblieben.

HEFFTER[3] mischte, um von der Anthracenmonosulfosäure $C_{14}H_9—SO_3H$ zur Anthracensulfinsäure $C_{14}H_9—SO_2H$ zu kommen, Sulfochlorid, Natriumsulfitlösung und Natronlauge, die im Verlaufe der Reaktion nach und nach beigefügt wird, entsprechend der Gleichung

$$C_{14}H_9-SO_2Cl + Na_2SO_3 + 2\,NaOH = C_{14}H_9-SO_2Na + NaCl + Na_2SO_4 + H_2O$$

am Rückflufskühler, bis das teilweise am Boden befindliche Sulfochlorid nahezu farblos geworden war. Nach starker Verdünnung wird die Flüssigkeit nebst dem Bodensatz zum Sieden erhitzt und filtriert. Das noch warme Filtrat versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und sammelt nach vollständigem Abkühlen die entstandene gelblich-weifse flockige Ausscheidung auf dem Filter. Durch Waschen mit kaltem Wasser und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton wird die Sulfinsäure analysenrein.

Der Ersatz des Chloratoms in den Chloriden der Karbonsäuren, also z. B. des Benzoylchlorids $C_6H_5—C{\lessgtr}{}^{O}_{Cl}$ durch Wasserstoff würde zum Aldehyd $C_6H_5—C{\lessgtr}{}^{O}_{H}$ führen. Wenn wir auch im Vorangehenden manches Verfahren erwähnt haben, das zur Not zur Überführung einzelner Karbonsäuren in Aldehyde brauchbar ist, so würde das Auffinden einer Methode hierfür, die gute Ausbeute giebt, gerade so wünschenswert sein, wie sie es bei den Sulfosäuren gewesen ist. Würden ja dadurch sehr viele Aldehyde, die jetzt kaum oder überhaupt nicht zu erhalten sind, zugängig werden, da die Zwischenreaktion der Überführung der Säuren in ihr Chlorid mittels Phosphorpentachlorid meist fast oder geradezu quantitativ verläuft.

c) Natriumbisulfit.

Dafs Natriumbisulfit die glatte Reduktion des Nitrobenzaldehyds durch alkalisch gemachte Eisenlösung erst ermöglicht, erfuhren wir Seite 963.

Natriumbisulfit bietet sonst im allgemeinen keine grofsen Vorzüge vor

---

[1] *B.* 3. 965. — [2] *Ann.* 278. 239. — [3] *B.* 28. 2263.

anderen Reduktionsmitteln, und findet deshalb für *alleinige* Reduktionszwecke keine grofse Verwendung. Es reduziert aber im Gegensatz zur freien schwefligen Säure und dem neutralen Natriumsulfit die Nitrogruppe und zwar gehört es zu den Mitteln, mit denen man die eine von zwei Nitrogruppen zu reduzieren vermag. Gewifs kennt man hierfür eine ganze Anzahl von Mitteln, dafs es aber manchmal seine besonderen Vorzüge haben mag, sollte man aus nachstehender Patentangabe[1] schliefsen können.

Ihr zufolge ist die Überführung von Dinitroanthrachinon in Nitroamidoanthrachinon mit Schwierigkeiten verbunden. Sie geschieht daher am besten so, dafs man 1 kg Dinitroanthrachinon in 6—12 kg technische Natriumbisulfitlösung einrührt, und das Gemenge während 2—5 Stunden unter Druck auf 120—180° erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wird hernach durch Umkrystallisieren gereinigt. Sehr präzise kann man die vorstehenden Angaben nicht gerade finden.

Was seine Anwendung als Reduktionsmittel öfters unter bestimmten Voraussetzungen höchst wertvoll erscheinen läfst, ist *seine Eigenschaft, aufser der Reduktion gleichzeitig auf die entstehenden Amidokörper sulfierend zu wirken*. Man kommt so mit seiner Hilfe von manchen Nitroderivaten direkt zu Amidosulfosäuren, ja von Nitrosulfosäuren zu Amidosulfosäuren, die eine Sulfogruppe mehr als die Ausgangssulfosäure enthalten. Ausführliches hierüber und wie es auch ohne gleichzeitige Reduktion bei Körpern, die keine Nitrogruppen enthalten, zur Gewinnung von Sulfosäuren dient, erfahren wir im Abschnitt „Sulfonieren".

Kocht man z. B. 20 kg feingemahlenes Perinitronaphtalin

NO_2 NO_2

mit 200 kg 40prozentiger Natriumbisulfitlösung in offenen oder geschlossenen Gefäfsen, bis sämtliches Dinitronaphtalin gelöst ist, so liefert die nunmehr tiefgelb gefärbte Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure die entstandene Naphtylendiamintrisulfosäure $C_{10}H_3 \begin{cases} (NH_2)_2 \\ SO_3H \\ (SO_3Na)_2 \end{cases}$ in Form ihres sauren Natriumsalzes. Verwendet man statt der rein wässerigen eine alkoholisch-wässerige Lösung, so ist der Verlauf weniger glatt. Der Grund wird wohl der sein, dafs das in der alkoholisch-wässerigen Lösung halbgelöste Dinitronaphtalin in dieser weit leichter angreifbaren Form nicht allein in diese eine Trisulfosäure übergeführt wird. Es will mir daher nicht ausgeschlossen erscheinen, dafs, wenn die Abänderung des Lösungsmittels den Erfolg der Reaktion ändert, man bei alkoholisch-wässerigen Lösungen von bestimmter Stärke isomere Sulfosäuren wird erhalten können.

Die Weitersulfonierung von Nitrosulfosäuren in Form ihres Reduktionsproduktes ersehen wir auch aus folgendem. Löst man 50 kg des Natriumsalzes

[1] *D. R.-P.* 78772.

der α_1-Nitro-$\alpha_4\beta_2$-Naphtalindisulfosäure $C_{10}H_5<^{NO_2}_{(SO_3H)_2}$ in 500 Litern heifsem Wasser und versetzt mit einer konzentrierten Lösung von 75 kg Natriumbisulfit, so färbt sich die Flüssigkeit tief orangegelb. Man erwärmt weiter, bis diese Färbung in Hellgelb übergegangen ist, übersättigt hierauf stark mit Salzsäure, und erhitzt einige Zeit zum Kochen. Dann läfst man die Flüssigkeit erkalten, wobei — eventuell nach weiterem Einengen — das in Salzlösung schwer lösliche saure Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-$\alpha_4\beta_2\beta_3$-trisulfosäure auskrystallisiert. Nach dem Trocknen bei 120° hat es die Zusammensetzung $C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\(SO_3Na)_2\end{cases}$

$$\text{(Naphtalin: } SO_3H, NO_2, SO_3H\text{)} + 3H_2SO_3 = \text{(Naphtalin: } SO_3H, NH_2, HO_3S, SO_3H\text{)} + 2H_2SO_4.$$

Erwärmt man 10 kg einer 20prozentigen p-Dinitroanthrarufinpaste[1] $C_{14}H_4O_2.(OH)_2.(NO_2)_2$ mit 50 kg Natriumbisulfitlösung von 40° B. so lange auf dem Wasserbade, bis kein unverändertes p-Dinitroanthrarufin mehr nachzuweisen ist, verdünnt hierauf mit 200 Litern heifsem Wasser, filtriert, und setzt zum Filtrat Kochsalz, so scheidet sich die Diamidodioxyanthrachinondisulfosäure $C_{14}H_2O_2.(OH)_2.(NH_2)_2.(SO_3H)_2$ in Form ihres Natriumsalzes aus. Geht man bei diesem Verfahren vom p-Dinitrochrysazin aus, so kommt man zur Diamidochrysazindisulfosäure. Während die Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Anthrarufin 1,5 ist, ist sie im Chrysazin 1,6, wonach also gerade diese beiden Nitrobioxyanthrachinone sich für diesen Prozefs eignen.

Traubenzucker.

Mit Traubenzucker oder Milchzucker reduziert man so, dafs man zu alkalischen Lösungen eine etwa zehnprozentige Lösung von ihnen setzt und zum Kochen erhitzt. Er wird vielfach zur Reduktion von Farbstoffe liefernden Verbindungen verwendet.

Vohl[2] kam mit seiner Hilfe so vom Nitrobenzol zum Anilin, dafs er ersteres zu einer Lösung von Traubenzucker in starker Kalilauge setzte, und das Produkt, um eine vollkommenere Umwandlung zu erzielen, mehrfach im Wasserdampfstrom über diese Mischung abdestillierte.

Seine technische Verwendung, die hinsichtlich der die Azokörper betreffenden Angaben auch grofses theoretisches Interesse bietet, da sie eine neue Klasse derselben zugänglich gemacht hat, ersehen wir aus folgendem.

Zur Reduktion von Nitroalizarinblau[3] wird 1 Teil von ihm in 50 Teilen Wasser suspendiert, mit $2^1/_2$ Teilen 35prozentiger Natronlauge und 8 Teilen Traubenzucker versetzt, und auf 70—80° erwärmt, bis eine mit Säure versetzte Probe nach dem Abfiltrieren und Auswaschen sich rein blau in Ammoniak löst. Ist dies der Fall, so säuert man die Masse an, filtriert die entstandene Amidoverbindung ab und wäscht gut aus.

[1] *D. R.-P.* 103395. — [2] *J. B.* 1863. 410. — [3] *D. R.-P.* 59190.

Sucht man Azofarbstoffe in alkalischer Lösung zu reduzieren, so werden sie erfahrungsgemäfs zerstört. Wenn aber der Azofarbstoff von einem Nitramin abstammt, so ist es möglich, zu bestimmten Reduktionsstufen zu kommen. So kommt POIRRIER[1] zum p-Azoanilin, indem er zunächst p-Nitranilin

NO_2

NH_2

diazotiert, und die Diazoverbindung

NO_2

N
||
N
|
OH

mit β-Naphtoldisulfosäure[2] paart. Von dem so erhaltenen roten Azofarbstoff

NO_2

N
||
N

OH

NaO_3S SO_3Na

werden 100 kg in 1000 Litern Wasser unter Zugabe von 100 Litern Natronlauge von 40° B. gelöst, worauf die Mischung auf 50° erwärmt, 30 kg Traubenzucker von 75% Reingehalt zugesetzt und das ganze vier Stunden auf dieser Temperatur gehalten wird. Nun wird weiter auf 80—100° erhitzt und werden nach und nach noch 50 kg Traubenzucker eingetragen. Die veilchenblaue Lösung entfärbt sich rasch, wird braun, und es scheidet sich p-Azoanilin

N=N

NH_2 NH_2

---

[1] *D. R.-P.* 62352. — [2] *D. R.-P.* 6715.

ab, das auf einem Filter gesammelt wird. Durch Auflösen in Säuren und nochmaliges Fällen mit Natronlauge wird es gereinigt.

Zink.

Um dem Zink eine möglichst grofse Oberfläche zu geben, läfst man es im geschmolzenen Zustande, direkt aus der Flamme des Gasgebläses, in einzelnen Tropfen auf einen untergestellten Thonteller fallen und zerschneidet die so erhaltene Folie. Zur Erhöhung seiner Wirksamkeit verkupfert oder verplatiniert man es. Man kann mit Zink in neutralen, alkalischen und sauren Lösungen arbeiten.

a) Alkoholische Flüssigkeiten und neutrale Salzlösungen.

Eine nicht leichte Aufgabe ist es, aus Molekülen mit mehrfachen Bindungen ein Halogenatom herausnehmen zu sollen, ohne dafs gleichzeitig Wasserstoffaddition stattfindet. Dieses gelang aber LIEBERMANN und SCHOLZ,[1] indem sie das Phenylpropiolsäurehydrobromid, also eine Bromzimtsäure

$$\begin{matrix} Br-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} + HBr$$

mit ihrem doppelten Gewicht Zinkfeile und ihrem zehnfachen an absolutem Alkohol 3—4 Stunden am Rückflufskühler kochten. Mittels desselben Verfahrens läfst sich auch die β-Bromzimtsäure und, wenn auch viel schwerer, die α-Bromzimtsäure resubstituieren, also auf ihre entsprechende Zimtsäure zurückführen. Um die aus der Resubstitution des Phenylpropiolsäurehydrobromids entstandene Säure zu gewinnen, wurde die vom Zink abgegossene alkoholische Lösung, welche die Säure zum Teil als Zinksalz enthält, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der Alkohol auf dem Wasserbade vollständig verjagt. Hierauf wurde die organische Säure durch Zusatz von Salzsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung aller Salzsäure mit Wasser gut durchgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers blieb eine ölige Säure zurück, die alsbald strahlig krystallinisch erstarrte, und bromfrei war.

Viele Ammonium- und Aminsalze entwickeln in Gegenwart von Zink und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur, aber besser noch bei 40^0 und darüber aus Wasser Wasserstoffgas. Daher gelang es LORIN[2] Aceton in Isopropylalkohol umzuwandeln,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.OH.$$

indem er es zu einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Ammonium setzte, und in diese Zink und Eisen gab. Die Theorie des Verfahrens wird derjenigen der Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin mittels Eisen und scheinbar ungenügenden Mengen Salzsäure (siehe Seite 956) entsprechen. LEYKAUF[3] giebt

---

[1] *B.* 25. 950. — [2] *Ann.* 139. 374. — [3] *J. pr. Ch.* 1. 19. 124.

schon an, dafs eine Lösung von Kupfervitriol in 3 Teilen Wasser, nachdem sie auf 90° erhitzt ist, beim Einbringen von Zinkblechen eine bedeutende Menge Wasserstoffgas entwickelt. In wie vorzüglicher Weise verkupfertes Zink[1] speziell zum Dehalogenisieren verwendbar ist, ersehen wir daraus, dafs GLADSTONE und TRIBE[2] nach folgendem Verfahren über 99% der Theorie an Methan aus Jodmethyl erhielten.

$$CH_3J + H_2 = CH_4 + HJ\,.$$

Granuliertes Zink wird etwa viermal mit einer 2 prozentigen Kupfersulfatlösung übergossen und jedesmal bis zur Entfärbung der Lösung in ihr gelassen. Mit dem gut ausgewaschenen und mit Alkohol benetzten verkupferten Zink wird ein 600 ccm fassender Kolben und ein darauf sitzendes, 36 cm langes und 3 cm weites, als Kühlrohr dienendes Rohr gefüllt. Der das in geeigneter Weise verjüngte Kühlrohr mit dem Kolben verbindende Stopfen trägt in einer zweiten Durchbohrung einen Tropftrichter, durch welchen das mit Alkohol gemischte Jodmethyl eingebracht wird, während in einem die obere Öffnung des aufsteigenden Kühlers abschliefsenden Stopfen aufser dem Gasableitungsrohre ein zweiter Tropftrichter steckt, durch den zuweilen Alkohol zur Benetzung des Kupferzinks nachgegeben werden kann. 45 g Jodmethyl entwickeln im Laufe von noch nicht $1^1/_2$ Stunden 7 Liter Grubengas aus dem Apparate. Später hat WEIGTH empfohlen, das entweichende Grubengas zur sicheren völligen Befreiung von Jodmethyl noch nachträglich wiederum durch Röhren zu leiten, in denen sich mit Alkohol befeuchtetes Kupferzink befindet. Dem Kupferzink begegnen wir noch Seite 1039 wieder.

b) Alkalische Lösungen.

Zur Anwendung kommen wässerige und alkoholische Kalilauge oder Natronlauge.

Nach ZAGOUMENNY[3] eignet sich die letztere Form speziell für die Reduktion von aromatischen Ketonen zu Alkoholen. Benzophenon geht, auf diese Art behandelt, z. B. in Diphenylkarbinol über,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CO + H_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH.OH\,,$$

während es mit Essigsäure und Zink Benzopinakon

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C(OH)-(OH)C<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

liefert.

Aus den alkalischen Lösungen kann man das Zink mit Kohlensäure ausfällen.

c) Saure Lösungen.

Als Säure wird häufig Salzsäure verwendet. Doch ist darauf hinzuweisen, dafs bei dieser Art der Reduktion öfters die Bildung chlorierter Amine aus den Nitrokohlenwasserstoffen beobachtet wird. (Dasselbe gilt von der Anwen-

[1] *B.* 27. 632. — [2] *B.* 17. R. 520. — [3] *Ann.* 184. 175.

dung von Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure wie gleich bemerkt sei.) Die Erscheinung ist wohl am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dafs intermediär gewisse Mengen von aromatischen Hydroxylaminen entstehen, und letztere setzen sich, wie Bamberger[1] gezeigt hat, unter dem Einflufs des Bromresp. Chlorwasserstoffs zu p-halogenisierten Aminen um. So wird aus Nitrobenzol neben Anilin etwas p-Chloranilin erhalten; aus m-Nitrotoluol entsteht das o-Chlor-m-toluidin $CH_3:NH_2:Cl = 1:3:6$; aus o-Nitrotoluol und salzsaurer Zinnchlorürlösung gewannen Gabriel und Stetzner[2] gewisse Mengen einer chlorhaltigen Base, die wohl Chlor-o-toluidin $CH_3:NH_2:Cl = 1:2:5$ ist; aus Nitro-p-xylol entsteht unter ähnlichen Bedingungen das Chlor-p-xylidin $CH_3:CH_3:NH_2:Cl = 1:4:2:5$ u. s. w.

Bei derartigen Umsetzungen kann das Halogen unter Umständen jedoch eine andere als die Parastellung zur Amidogruppe einnehmen, z. B. die Orthostellung, wenn die Parastelle besetzt ist. So bildet sich 2-Chlor-4-Bromanilin bei der Reduktion des p-Bromnitrobenzols mit Zinn und Salzsäure. Übrigens scheint auch die Natur des in Parastellung zur Amidogruppe befindlichen Substituenten einen Einflufs auf den Verlauf der Reaktion auszuüben; denn nach der Reduktion des p-Nitrotoluols mit Zinnchlorür und Salzsäure fanden Gabriel und Stetzner nur Spuren Halogen in der entstandenen rohen Aminbase. Man wird deshalb diese Reduktionsmethode in derartigen Fällen vermeiden, wird Essigsäure zum Ansäuern nehmen u. s. w.

Schon Girard[3] führte mittels Zink und Salzsäure Schwefelkohlenstoff CS_2 in Trimethylensulfid $(CH_2S)_3$ über. Jetzt giebt man meist zu der betreffenden Lösung das Metall und setzt von Zeit zu Zeit Salzsäure zu. Bischoff[4] löste z. B. 5 g o-Nitrobenzoylmalonsäureester in 50 g absolutem Alkohol, gab in die erkaltete Lösung 14,7 g gereinigte Zinkblechschnitzel, stellte das Ganze in Eis und leitete nunmehr einen Strom von trockenem salzsaurem Gas durch.

Palmer[5] kam durch Reduktion des Kakodylchlorids $(CH_3)_2AsCl$ zum bis dahin unbekannten Dimethylarsin, $(CH_3)_2AsH$, indem er granuliertes Zink, welches etwas platiniert war, mit starkem Alkohol überschichtete und soviel Salzsäure hinzufügte, dafs ein mäfsig schneller Strom von Wasserstoff sich entwickelte. Darauf wurde aus einem Tropftrichter eine Mischung von Kakodylchlorid, Salzsäure und Alkohol, jedesmal nur in geringer Menge, zugesetzt. Sogleich beginnt eine Reaktion, und mit dem überschüssigen Wasserstoff entweicht eine beträchtliche Menge des Reduktionsprodukts. Nach dem Waschen des Gasgemenges durch Hindurchleiten desselben durch Wasser, welches sich in zwei U-Röhren befand, und darauffolgendes Trocknen durch Passieren einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre ward das Produkt in ein Gefäfs geleitet, welches in eine Mischung von Eis und Salz getaucht war. Das Dimethylarsin kondensiert sich, während der Wasserstoff, der noch etwas nicht kondensiertes Produkt enthält, hindurchgeht und über Wasser aufgefangen wird.

Arbeitet man mit Zink in essigsaurer Lösung, so bietet das den Vorteil vor Anwendung der Mineralsäuren, dafs das Metall schliefslich durch Schwefel-

---

[1] *B.* 28. 251. — [2] *B.* 29. 307. — [3] *Ann.* 100. 306. — [4] *Ann.* 251. 305.
[5] *B.* 27. 1378.

wasserstoff ausgefällt werden kann. Dazu ist zu bemerken, dafs, falls man das Zink aus mineralsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff fällen will, man also nur Natriumacetat zur Lösung zu setzen braucht, bis sie essigsauer wird. Weiter soll nach LANGE[1] Schwefelwasserstoff aber Zink auch aus schwefelsauren Lösungen ausfällen, wenn man ihnen so viel von einem schwefelsauren Salz wie Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Thonerdesulfat zusetzt, dafs dieses mindestens die Hälfte des in Lösung befindlichen Zinksalzes beträgt. Die Wirkung der beiden ersten Salze könnte darauf beruhen, dafs sich beim Ausfällen des Zinks saures Natrium- oder Kaliumsulfat bilden, welche nicht mehr im stande sind, Schwefelzink gelöst zu halten. Die Wirkung des Aluminiumsulfats erscheint ziemlich unerklärlich.

LINK[2] suspendierte 30 g Berberinsulfat in 800 ccm Wasser, gab 80 ccm Eisessig, 60 ccm konzentrierte Schwefelsäure und reichlich Zink zu, bis die auf dem Wasserbade erhitzte Mischung klar geworden war, wozu eine beständige Wasserstoffentwickelung nötig ist. Das Filtrat wurde sodann, um das Gelöstbleiben der Zinksalze zu erzielen, mit starkem Ammoniak unter Umrühren versetzt, worauf sich das Hydroberberin ausschied. Es wurde nach dem Trocknen in Chloroform gelöst, aus dem es nach dem Überschichten mit Alkohol auskrystallisierte.

Zinkamalgam.

BAMBERGER und KNECHT[3] haben im Zinkamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat ein erfolgreich anwendbares Mittel zur Umwandelung von Nitroverbindungen in Hydroxylaminverbindungen gefunden. Die Art des Arbeitens ergiebt sich aus folgendem:

5 g Nitrobenzol in 50 ccm Alkohol von 95 % befindlich, wurden mit einer Lösung von 12 g käuflichem Aluminiumsulfat in 100 g Wasser, dann mit 250 g 5 prozentigem Zinkamalgam versetzt und zwei Stunden kräftig durchgeschüttelt, indem man durch zeitweises Einstellen in Eiswasser dafür sorgte, dafs die Temperatur nicht viel über 5^0 stieg. Die von dem mit verdünntem Alkohol ausgewaschenen Zinkhydroxydschlamm rasch abgesaugte Flüssigkeit wurde sofort durch flottes Abdestillieren von Alkohol befreit, nach dem Erkalten mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert; als Ätherrückstand hinterbleibt β-Phenylhydroxylamin

$$C_6H_5.NO_2 + 4\,H = C_6H_5.NH.OH + H_2O\,,$$

welches nach dem Abwaschen mit etwas Petroläther so rein ist, dafs es nicht umkrystallisiert zu werden braucht. Ausbeute 3,8 g.

Auch zur Überführung von Para- und Metabromnitrobenzol in die entsprechenden Hydroxylamine haben sich Zinkamalgam und Aluminiumsulfat, in diesen Fällen durch Erwärmen unterstützt, als vorteilhaft erwiesen; zur Darstellung von p-Chlorphenylhydroxylamin ist es ebenfalls empfehlenswert.

Zinkstaub.

Der Zinkstaub wird bei der Darstellung des Zinks im grofsen erhalten, indem sich in den eisernen Vorlagen, in welche das Zink aus Muffeln oder

---

[1] *D. R.-P.* 48691. — [2] *Ar.* 1892. 292. — [3] *B.* 29. 864.

Röhren destilliert, zuerst eine staubförmige Masse, eben der Zinkstaub, ansammelt, der ein Gemenge von fein verteiltem Zink mit 10—20 % Zinkoxyd ist und häufig Cadmium enthält. Auch mufs er ein wenig Zinkhydroxyd enthalten, welches letztere die Quelle für den Wasserstoff hergiebt, wenn man durch Erhitzen mit ihm Reduktionen, bei denen gleichzeitig Wasserstoffaddition eintritt, ausführt.

Seine Qualität schwankt sehr, was bei seiner Darstellungsweise nicht wunder nehmen kann. BAMBERGER[1] äufsert sich hierüber gelegentlich der Darstellung von Phenylhydroxylamin mit seiner Hilfe, dafs es bei ihm natürlich in erster Linie auf den Gehalt an Zink ankommt. Derjenige, mit welchem er eine Ausbeute von 57 % des genannten Körpers aus Nitrobenzol erzielte, enthielt — wie die Messung des äquivalenten Wasserstoffvolumens im LUNGEschen Nitrometer ergab — 66,9 %. Aber auch die physikalische Beschaffenheit des Zinkstaubs ist von grofser Bedeutung. Er machte die merkwürdige Erfahrung, dafs eine andere Sorte Zinkstaub von fast gleichem Metallgehalt (67,3 %), genau in der gleichen Weise angewandt, keine Spur Phenylhydroxylamin, sondern nur Anlin lieferte. Diese enormen Unterschiede (0 und 57 % der theoretischen Ausbeute) beruhen vielleicht darauf, dafs die eine Sorte Zinkstaub gröfstenteils molecularen und daher unwirksamen Wasserstoff entwickelt. Ähnliche Erfahrungen sind von uns auch schon bezüglich des Natriumamalgams (siehe Seite 988) mitgeteilt worden. Jedenfalls geht daraus hervor, dafs man bei der Darstellung empfindlicher Körper mittels Zinkstaub die Qualität desselben nicht aufser Acht lassen darf, also, wenn die Ausbeuten schlecht sind, diese sich durch Verwendung einer anderen Zinkstaubsorte vielleicht verbessern lassen.

Der Zinkstaub hat aufserordentlich stark reduzierende Eigenschaften. Er reduziert sogar Kohlensäure unter entsprechenden Bedingungen zu Kohlenoxyd.

Mengt man nämlich ein Molekül Zinkstaub mit einem Molekül Calciumkarbonat (Kreide), so erhält man, wenn man das Gemisch im Verbrennungsrohr mäfsig erhitzt, die nahezu theoretische Menge reines Kohlenoxyd.

$$Zn + CaCO_3 = ZnO + CaO + CO.$$

20 g Zinkstaub mit 30 g $CaCO_3$ ergaben so 6820 ccm Kohlenoxyd, die theoretisch entwickelte Menge hätte 6860 ccm betragen müssen. Das Kohlenoxyd ist fast chemisch rein. Damit ist eine Methode gegeben, um bei hoher Temperatur Kohlenoxyd in statu nascendi auf Substanzen wirken zu lassen. Das Verfahren ist zu diesem Zwecke noch nicht benutzt worden. Weiter kann man auch Wasserstoff mittels Zinkstaub bei sehr hoher Temperatur in statu nascendi zur Wirkung bringen, was wohl von gröfserem Werte sein kann, aber ebenfalls noch nicht experimentell geprüft ist. Wird Zinkstaub nämlich mit Kalkhydrat, das durch Befeuchten des Kalks mit wenig Wasser, Absieben und Trocknen bei 100° erhalten wird, gemengt und ebenfalls in einem Verbrennungsrohr im Verbrennungsofen von hinten fortschreitend mäfsig erhitzt, so erhält man nach der Formel

$$Zn + CaH_2O_2 = ZnO + CaO + H_2$$

eine regelmäfsige Entwickelung von sehr reinem Wasserstoff.

---

[1] *B.* 27. 1548.

Ich möchte deshalb annehmen, daſs man, wenn man Kalk von der angegebenen Beschaffenheit bei Zinkstaubdestillationen in Fällen, in denen es angebracht ist, zumischt, leicht bessere Ausbeuten erhalten wird.

Wir verdanken v. BAEYER die Einführung dieses wichtigen Reduktionsmittels, welches speziell zur Reduktion aromatischer Verbindungen verwendet, diese bis zum zugehörigen Kohlenwasserstoff reduziert. Mit seiner Hilfe reduzierten bekanntlich zuerst GRÄBE und LIEBERMANN[1] das Alizarin zum Anthracen, wie wir gleich weiterhin finden, worauf sie die Darstellung des künstlichen Krapprotes, ausgehend von diesem im Teer reichlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe, durchführten, welche Entdeckung bekanntlich einen Markstein in der Entwickelung der chemischen Industrie bedeutet.

Die Anwendung des Zinkstaubs ist eine sehr mannigfaltige. Man destilliert mit ihm die zu reduzierenden Verbindungen oder erhitzt sie mit ihm im Einschluſsrohr. Man behandelt sie in neutralen Lösungen mit ihm. Hier wird seine Wirkungsweise durch Zusatz mancher Salze bereits durchaus variiert. Weiter arbeitet man mit ihm in alkalischen und sauren Flüssigkeiten. Um sein Absetzen in Flüssigkeiten ohne Anwendung eines Schüttelapparates zu verhindern, thut man gut, einen indifferenten Gasstrom durchzuleiten.

a) Trockene Destillation und Einschluſsrohr.

Destillationen mit Zinkstaub führt man stets mit einem groſsen Überschusse an ihm aus. Am besten destilliert man aus Röhren von schwer schmelzbarem Glase, die im Verbrennungsofen liegen, unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff. Sollte die Einwirkung gar zu heftig sein, so mischt man trockenen Sand zu.

GRÄBE und LIEBERMANN[2] mischten das Alizarin mit sehr viel Zinkstaub und brachten das Gemenge in ein einseitig geschlossenes Verbrennungsrohr. Dann legten sie eine einige Zoll lange Schicht Zinkstaub vor, und lieſsen noch ca. einen halben Fuſs der Röhre frei. Nachdem durch Klopfen eine nicht zu enge Rinne hergestellt war, wurde erst der unvermischte Zinkstaub zur schwachen Rotglut und dann nach und nach das Gemisch erhitzt. Im vorderen kalt gehaltenen Teil der Röhre setzten sich dann teils Krystallblättchen, teils ein bald erstarrendes Öl ab, das sich nach dem Umkrystallisieren ebenfalls als Anthracen erwies.

Mit seiner Hilfe sind auch auf diesem Wege höchst wertvolle Übergänge von stickstoffhaltigen Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu stickstoffhaltigen ringförmigen Atomkomplexen durchgeführt worden. So geht nach BERNTHSEN[3] das Imid der Bernsteinsäure

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} \!\!\!> NH \quad \text{über in} \quad \begin{array}{l} HC = CH \\ | \\ HC = CH \end{array} \!\!\!> NH$$

d. h. in den ringförmigen Atomkomplex Pyrrol, wenn man es mit Zinkstaub destilliert. Als dann LEBLANC im Anschluſs hieran, Homophtalimid, welches

[1] *B.* 1. 49. — [2] *Ann.* Suppl. 7. 297. — [3] *B.* 13. 1047.

sich vom Bernsteinsäureimid nur dadurch unterscheidet, daſs an Stelle einer CH_2-Gruppe die Gruppe C_6H_4 vorhanden ist, erhielt er Isochinolin

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}-CH_2-CO\\ -CO\end{array}\right\rangle NH \quad \text{geht über in} \quad \text{Isochinolin (CH, CH, N, CH)} .$$

Der trockenen Destillation mit ihrer kaum zu vermeidenden Überhitzung sehr nahe steht die sehr gemilderte und vielleicht an ihrer Stelle oft zu empfehlende Art, in der SEMMLER mit seiner Hilfe des Linalool $C_{10}H_{18}O$ zu Linaloolen $C_{10}H_{18}$ reduzierte. Er hatte schon Linalool mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol reduziert, und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ das Linaloolen erhalten, doch besser gelang ihm die Sauerstoff-Entziehung auf folgende Weise. 20 Einschmelzröhren wurden mit etwa 150 g Linalool und Zinkstaub in gleichen Gewichtsmengen $3^1/_2$—4 Stunden auf 220—230° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde der Destillation mit Wasser unterworfen, das Destillat abgehoben und mit metallischem Natrium am Rückfluſskühler mehrere Stunden gekocht. Destilliert man von neuem, so geht das Ganze jetzt bei 165—168° über.

b) In Gegenwart von Wasser und Alkohol.

Schon MILLER[1] empfahl seine Verwendung zur Ausführung von Reduktionen in wässerigen Flüssigkeiten, weil sie in manchen Fällen ohne Anwendung von Säuren ebensogut wie sonst in deren Gegenwart von statten gehen, und in diesem Falle ohne Bildung von Zinksalzen (?) verlaufen, welche die Untersuchung der Reduktionsprodukte erschweren können. Er speziell spaltete Azofarbstoffe nach diesem Verfahren. Sie zerfallen bei dieser Reduktion unter Wasserstoffaufnahme an der doppelt gebundenen Stickstoffkette und liefern die Komponenten als Amidoverbindungen. So giebt Chrysoidin

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2 + H_4 = C_6H_5NH_2 + C_6H_3(NH_2)_3$$

bei der Reduktion Anilin und Triamidobenzol.

Wir haben schon Seite 994 die neuere Methode TAFELS für diesen Zweck, die allgemeinerer Anwendung fähig und zuverlässiger zum Ziele führt, kennen gelernt.

Um vom Nitrobenzol zum Phenylhydroxylamin zu kommen, werden nach BAMBERGER[2] 10 g Nitrobenzol mit 500 g siedendem Wasser übergossen und auf einmal mit 75 g Zinkstaub, dessen Beschaffenheit also von gröſster Wichtigkeit ist (siehe Seite 1032), versetzt, welcher ein momentan eintretendes, starkes Aufwallen bewirkt. Man erhält die Flüssigkeit $^3/_4$ Stunden in gelindem Sieden; das Nitrobenzol ist alsdann vollständig verschwunden. Die kochende Lösung wird sofort vom Zinkstaub abgesaugt, schnell abgekühlt, und zwar zum Schluſs zweckmäſsig mit Eiswasser, und mit Kochsalz gesättigt;

---

[1] *B.* 13. 269. — [2] *B.* 27. 1549.

dabei scheidet sich bereits ein beträchtlicher Teil des Phenylhydroxylamins in weifsen Krystallflocken ab. Ausbeute bis 57 % der Theorie.

KOEPP[1] löst 10 Teile Phenyloxaminsäure in 200 Teilen siedendem Wasser und versetzt nach dem Abkühlen auf 50° mit 30—40 Teilen Zinkstaub. Das Gemenge wird 3—4 Tage auf der angegebenen Temperatur gehalten, und hierauf die Lösung des Zinksalzes des Phenylglykokolls

$$\begin{matrix} CO-NH-C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_4 = \begin{matrix} CH_2-NH-C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

vom unangegriffenen Zinkstaub abgegossen, das gelöste Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, worauf aus dem stark eingeengten Filtrat Phenylglykokoll auskrystallisiert.

Wenn dieses eine Reaktion von allgemeiner Anwendbarkeit sein sollte, würde sie also den Ersatz des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms der Karboxylgruppe über ein Amidderivat hinweg durch zwei Wasserstoffatome ermöglichen.

Die Verwendbarkeit des Verfahrens zum Dehalogenisieren ersehen wir aus folgender Mitteilung E. FISCHERS.[2] Um vom Dijodpurin zum Purin zu kommen, wird 1 Teil sorgfältig gereinigtes Dijodpurin in 900 Teilen heifsem Wasser gelöst und mit 6 Teilen Zinkstaub eine Stunde am Rückflufskühler gekocht. Es empfiehlt sich, während dieser Zeit einen ziemlich lebhaften Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit zu leiten, um einerseits die Luft abzuhalten und andererseits das Absetzen des Zinkstaubes zu verhindern. Nach beendeter Operation ist das Purin vollständig als unlösliche Zinkverbindung gefällt, während die Flüssigkeit das Halogen als Jodzink enthält. Dieser Umstand erleichtert die Isolierung der Verbindung, denn es genügt, den Zinkstaub abzufiltrieren, mit ungefähr der fünffachen Menge Wasser auf dem Wasserbade zu erhitzen und $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln. Dadurch wird die Zinkverbindung zerlegt, und die filtrierte Flüssigkeit enthält das Purin fast frei von anorganischen Substanzen. Beim Verdampfen im Vakuum bleibt es als nahezu farblose Masse in einer Ausbeute von 65 % der Theorie zurück.

GESSNER[3] hatte zur Darstellung von Sulfinsäuren die Chloranhydride der Sulfonsäuren in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt (siehe dort). Doch führt die Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung nach OTTO, RÖSSING und TRÖGER[4] weit schneller zum Ziele. Man trägt dazu das α- oder β-Naphtalinsulfochlorid langsam in den in einem geräumigen Kolben befindlichen und anfangs gelinde erwärmten dünnen Brei aus Alkohol und etwa der dreifachen theoretischen Menge Zinkstaub ein, und erhält die Masse erforderlichenfalls durch jeweiligen Alkoholzusatz in der gehörigen Konsistenz. Nachdem man das Reaktionsprodukt anhaltend mit einem Überschufs einer wässerigen Sodalösung im Wasserbade behandelt hat, filtriert man und dampft das Filtrat zur Trockne. Ihm entzieht siedender Alkohol alsdann mit Leichtigkeit das Natriumsalz sowohl der α- wie der β-Säure.

---

[1] *D. R.-P.* 64909. — [2] *B.* 31. 2564. — [3] *B.* 9. 1501.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 47. 95.

c) In Gegenwart von Salzlösungen.

Über die Reduktionswirkung des Zinkstaubes in gewissen Salzlösungen sind wir durch drei Patente genauer unterrichtet. Sie sind einmal wieder ein Beweis dafür, wie an und für sich gute Methoden erst durch die Mitarbeiterschaft vieler auf ihren Höhepunkt gebracht werden. Die theoretischen Vorstellungen, auf die hin die beiden ersten Arbeitsweisen entstanden sind, werden aber immer ihren anregenden Wert behalten. Sie zeigen weiter, dafs das für die Darstellung von aromatischen Hydroxylaminderivaten wohl nicht mehr zu übertreffende Verfahren, welches sich aus den beiden ersten entwickelt hat, kein Zufallsergebnis, sondern der Erfolg wohl überlegten Arbeitens ist.

Zur Darstellung des Azoxybenzols war es üblich, Nitrobenzol mit Alkohol und Alkalihydroxyd zu behandeln. Dieser Methode haftet der Übelstand an, dafs durch die Bildung sogenannter Metallimidverbindungen ein grofser Teil des Nitrobenzols verloren geht. Da deren Bildung zweifellos der Verwendung von Alkalihydroxyd zuzuschreiben ist, so versuchte DECHEND das letztere durch indifferente Salze zu ersetzen. Da der Alkohol aber mit Hilfe von Salzlösungen Nitrobenzol nicht zu reduzieren vermag, ersetzte er ihn wiederum durch Zinkstaub. Dieses Reagens bildet, wie damals schon bekannt war, mit konzentrierter Alkalilauge aus Nitrobenzol Hydrazobenzol. Zinkstaub, mit oder ohne Eisen, erzeugt dagegen durch Vermittelung wässeriger Salzlösungen, wie nunmehr DECHEND zeigte, aus Nitrobenzol leicht ein Gemenge von Azoxybenzol und Anilin.

DECHEND[1] verfährt hierbei derart, dafs er entweder das Gemenge des Nitrobenzols mit der wässerigen Salzlösung bis auf den Siedepunkt der letzteren erhitzt, und dann den Zinkstaub nach und nach einträgt, oder das Nitrobenzol wird zuerst erwärmt und darauf allmählich ein Brei von Zinkstaub und Salzlösung zugegeben. Drittens läfst sich die Reduktion des Nitrobenzols auch durch gleichzeitiges Erhitzen der drei Reagentien bewerkstelligen. Ein Zusatz von Alkohol und anderen Lösungsmitteln des Nitrobenzols erleichtert zwar den Eintritt der Reaktion, ist aber kein unbedingtes Erfordernis. Am besten bewährte sich ihm eine Lösung von Chlorcalcium, wenn auch andere Salze, wie Magnesiumchlorid, Kaliumkarbonat, Kaliumacetat u. s. w. ebenfalls verwendbar sind.

Die Quantität des aufgelösten Salzes spielt bezüglich der Reduktion insofern eine Rolle, als mit seiner Vermehrung eine Zunahme der Wirkungsfähigkeit des Zinkstaubes zu beobachten ist. So funktionieren Lösungen von Calciumchlorid, Kaliumkarbonat, Natriumchlorid besonders gut, wenn ihre Siedetemperaturen zwischen 103 und 115°, bezw. 101 und 130°, bezw. 104 und 110° liegen.

In gleicher Weise wie Nitrobenzol lassen sich nach DECHEND alle daraufhin von ihm geprüften Nitroverbindungen leicht reduzieren, z. B. o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, p-Nitrobenzylchlorid, Dinitrobenzol, Pikrinsäure u. a. m.

Auch ist zu erwähnen, dafs eine Zugabe selbst bedeutender Mengen von Eisen zum Zinkstaub die beregten Reaktionen nicht beeinträchtigt.

---

[1] *D. R.-P.* 43230.

Die praktische Ausführung des Verfahrens beim Nitrobenzol z. B. gestaltet sich danach etwa so: 100 kg Nitrobenzol werden auf 130° erhitzt und unter fortwährendem Rühren wird eine Mischung von 100 kg einer wässerigen bei 103° siedenden Lösung von Calciumchlorid und 100 kg Zinkstaub eingetragen. Die Reaktion tritt sofort ein. Nach ihrer Beendigung entzieht man dem Zinkhydroxyd die Öle durch Alkohol, Benzol oder andere Lösungsmittel. Oder man löst das gebildete Zinkhydroxyd auf, und behält die Öle neben geringen Mengen mineralischer Bestandteile im Rückstand. Von diesen lassen sich dann die Öle durch jedwedes Lösungsmittel leicht scheiden. Die gebildeten Öle bestehen aus Azoxybenzol und Anilin.

$$C_6H_5.NO_2 + 6H = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O$$

$$2C_6H_5.NO_2 + 6H = \begin{matrix} C_6H_5-N \\ | \\ C_6H_5-N \end{matrix} \!\!>\! O + 3H_2O.$$

Ihre Trennung voneinander, sowie vom unveränderten Nitrobenzol geschieht durch Destillation und zwar am vorteilhaftesten unter Verwendung eines Vakuums. Sobald die Temperatur des zurückbleibenden aus Azoxybenzol bestehenden Öles 200° beträgt, unterbricht man die Destillation, denn Anilin und Nitrobenzol sind dann übergegangen.

Bis zum Jahre 1893 kannte man als Zwischenglieder zwischen den Nitro- und Amidoverbindungen nur die verschiedenen Azostufen, in diesem Jahre gelang es, wie wir aus dem Vorangehenden wissen, zu zeigen, dafs auch Hydroxylaminderivate zu diesen Zwischenstufen gehören. Dafs dieses allen früheren Beobachtern solange entgangen ist, ist auffällig genug.

Wohl[1] hat nun konstatiert, dafs, wenn man irgend eine Nitroverbindung, z. B. Nitroäthan, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, die Nitroverbindungen des Toluols der Xylole u. s. w., des Naphtalins u. s. w., nitrierte Halogen-Amido- oder Hydroxylderivate, nitrierte Alkohole, Aldehyde und Ketone, Salze nitrierter Sulfosäuren und Karbonsäuren u. s. f. mit Wasser und fein-verteiltem Metall behandelt, in allen Fällen das Metall zu Hydroxyd oxydiert wird und die Nitroverbindungen reduziert werden. Diese angeführte allgemeine Reaktion hat er zuerst beobachtet. Sie entspricht der Gleichung

$$X \cdot NO_2 + 3H_2O + 2Me'' = X \cdot NH.OH + 2Me(OH)_2.$$

Sie führt also zu den den Nitroverbindungen entsprechenden Hydroxylaminderivaten.

Die Bildung des hierbei auftretenden Hydroxylaminderivats ist leicht zu erkennen. Die Flüssigkeit enthält nämlich in allen Fällen schon nach ganz kurzem Erhitzen eine Substanz, die aus Silbernitrat in schwach saurer, neutraler und ammoniakalischer Lösung sofort und in der Kälte reichlich metallisches Silber abscheidet.

Während einige derartige Hydroxylaminderivate in der Fettreihe schon länger bekannt, aber schwer zugänglich waren, waren sie trotz mannigfacher dahin zielender Versuche in der aromatischen Reihe nicht zu erhalten gewesen.

---

[1] *D. R.-P.* 84138.

Von den für die Art der Reduktion nach Wohl in Betracht kommenden Metallen: Aluminium, Blei, Zink, Magnesium u. s. w. ist für die Darstellung im Grofsen Zink in Form von Zinkstaub besonders geeignet. Unter geeigneten Umständen verläuft nach ihm damit die Reaktion sehr glatt.

Beim Arbeiten in neutraler Lösung wird die Bildung von Azoxy- bezw. Azo- oder Hydrazoderivaten im wesentlichen verhindert, wenn sich die Nitroverbindung von vornherein vollständig oder doch zum gröfsten Teil in Lösung befindet. Deshalb empfiehlt sich bei Nitroverbindungen, die nicht in heifsem Wasser erheblich löslich sind, verdünnten Alkohol von etwa 60 Gewichtsprozenten anzuwenden. Ist der Alkohol sehr stark, so wird die Reaktion erheblich verzögert. Statt des Äthylalkohols können auch Methylalkohol, Glycerin u. s. w. zur Lösung der Nitroverbindung benutzt werden.

Bei andauerndem Erhitzen werden durch langsame Einwirkung von überschüssigem Zinkstaub auf die entstandenen Hydroxylaminderivate allmählich die entsprechenden Amidoderivate gebildet. Ihre Bildung läfst sich aber praktisch annähernd völlig ausschliefsen, wenn man dafür Sorge trägt, dafs die Reaktion recht schnell verläuft und unterbrochen wird, ehe ihre Bildung eintritt.

Der raschere Verlauf wird nun von Wohl durch Zusatz geringer Mengen von Neutralsalzen, wie Calciumchlorid, Kochsalz u. s. w., zu der wässerigen oder alkoholischen Lösung erzielt. Dieser Zusatz erleichtert die Umsetzung des Zinkstaubes zu Zinkhydroxyd, ohne, wie Säuren oder Alkalien den Gang der Reduktion und die Reduktionsprodukte zu verändern, und bewirkt, dafs sich die Reaktion, nachdem sie einmal begonnen hat, unter starker Wärmeentwickelung von selbst fortsetzt und in ganz kurzer Zeit vollständig beendet ist. Dafs die Gegenwart von Metallsalzen die Umsetzung beschleunigt, haben also bereits Dechend[1] und auch Wohl[2] an anderer Stelle beobachtet. Dechend hat aber nach Wohl infolge Anwendung hoher Temperaturen an Stelle von Hydroxylaminderivaten nur deren Zersetzungsprodukte Anilin und Azoxybenzol erhalten. Der Zeitpunkt, bei welchem die Operation unterbrochen werden mufs, läfst sich leicht bestimmen, indem das Maximum der Reduktionswirkung gegen Silberlösung oder Fehlingsche Lösung festgestellt wird.

Da die aromatischen Hydroxylaminderivate schwerer flüchtig, und in Wasser und verdünntem Alkohol leichter als die entsprechenden Nitroverbindungen und Amine löslich sind, bleiben sie im allgemeinen in der wässerigen bezw. alkoholischen Lösung, werden durch Filtration von den gebildeten Metallhydroxyden getrennt und krystallisieren beim Eindampfen der filtrierten Lösungen direkt aus. Aus den Mutterlaugen kann der Rest durch Ausschütteln mit Äther, Chloroform u. s. w. gewonnen werden. Im Wasser schwer lösliche Hydroxylamine, die bei den Metallhydroxyden zurückbleiben, werden daraus durch starken Alkohol, Äther oder ähnliches extrahiert. Die Ausbeute wird auch bei glattem Verlauf der Reduktion durch die Zersetzlichkeit der Hydroxylamine beim Kochen ihrer wässerigen und alkoholischen Lösungen begrenzt. Die Zersetzung ist um so stärker, je länger die Kochdauer, je höher die Temperatur und je konzentrierter die Lösung der Nitroverbindung ist.

---

[1] *D. R.-P.* 43239. — [2] *D. R.-P.* 81129.

Im Anschlufs an diese Prinzipien der Methode verfährt WOHL zur Gewinnung des Phenylhydroxylamins folgender Art: 100 Teile Nitrobenzol und 10 Teile Calciumchlorid werden in 400 Teilen 60prozentigem Alkohol bei Siedehitze gelöst, dann werden möglichst rasch 150 Teile Zinkstaub zugegeben, wobei die Reaktion ohne Wärmezufuhr verläuft.

(Hinsichtlich des Zinkstaubes hat WOHL später[1] darauf hingewiesen, dafs dessen Wirksamkeit durch Berührung mit elektro-positiven Metallen wesentlich erhöht wird, wie ja auch das GLADSTONE und TRIBEsche Zinkkupfer beweist. Man soll deshalb auch nach WOHL 100 kg Zinkstaub mit soviel Wasser aufschwemmen, dafs beim Rühren keine Bodenablagerung eintritt, dann eine konzentrierte Lösung von 4 kg Kupfersulfat zufügen, und so lange rühren, bis die Lösung entfärbt ist. Sodann wird dieser kupferhaltige Zinkstaub abfiltriert, gewaschen und getrocknet.)

Schliefslich wird die Lösung mit dem zu reduzierenden Nitrobenzol noch einige Zeit im Wasserbade erwärmt, bis das Auftreten des Anilins beginnt, was man an der Chlorkalkreaktion erkennt. Nach dem Filtrieren vom Zinkhydroxyd wird im Vakuum abdestilliert, bis sich zwei Schichten bilden, worauf die Masse in Eis gestellt wird. Das ausgeschiedene Phenylhydroxylamin wird abgesaugt, geprefst, mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert.

Zur Darstellung der Metahydroxylaminbenzoesäure löst er 100 Teile m-Nitrobenzoesaures Natrium und 10 Teile Calciumchlorid in 1000 Teilen siedendem Wasser, trägt 75 Teile Zinkstaub ein, und kocht hernach noch einige Zeit, bis der Zinkstaub verbraucht ist. Dann wird abgesaugt. Der neue Körper ist äufserst leicht löslich, und daher ist er kaum als solcher, wohl aber in Form seiner Benzylidenverbindung zu isolieren. Zu dem Zweck schüttelt man die gekühlte Lösung mehrere Stunden mit Benzaldehyd, extrahiert den überschüssigen Aldehyd mit Äther, und sättigt kalt mit Kochsalz. Beim Rühren gesteht die Masse bald zu einem Krystallbrei von benzylidenhydroxylaminbenzoesaurem Natrium.

Nach GOLDSCHMIDT[2] soll es gelingen, fast alles Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin zu reduzieren und jede Bildung von Anilin zu vermeiden, wenn im Anschlufs an die Methode von WOHL in ätherischer Lösung gearbeitet wird. Man löst Nitrobenzol in der zehnfachen Menge Äther, welchem man einige Kubikzentimeter Wasser zugesetzt hat, fügt überschüssigen Zinkstaub und einige Gramm Chlorcalcium hinzu und erwärmt drei Stunden lang auf dem Wasserbade. Man filtriert, läfst den Äther verdunsten und wäscht den Rückstand mit Ligroin.

Diese Abänderung wird sich für manche Arbeiten im Laboratorium sehr nützlich erweisen.

Die nunmehr folgenden Angaben lehren uns die Gründe, aus denen die WOHLsche Methode zur Darstellung von aromatischen Hydroxylaminderivaten nicht alle an eine solche stellbaren Ansprüche erfüllt. Bei Verwendung von Zinkstaub in siedender wässerig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Chlorcalcium, welche Methode allein im grofsen brauchbar wäre, liegen nämlich

---

[1] *D. R.-P.* 84891. — [2] *B.* 29. 2307.

bei gröfseren in Arbeit genommenen Quantitäten die Entstehungsbedingungen für das Hydroxylaminderivat und die Bedingungen für dessen weitere Umwandelung in Anilin und Azoverbindungen so nahe beieinander, dafs sie einem glatten Verlauf der Reaktion im grofsen entgegenwirken. Daher sind diese eminent reaktionsfähigen Hydroxylaminderivate erst zu praktischer Bedeutung gekommen als gefunden wurde, dafs sie sich quantitativ bilden, wenn man die Reduktion mit Zinkstaub in der Kälte bei Gegenwart verdünnter wässeriger Lösungen gewisser Ammoniumsalze[1] ausführt. Die letzteren sind ganz spezifische Mittel bei dieser Reduktion; sie veranlassen die glatte Reaktion in der Kälte und in der wässerigen Lösung. Da das Phenylhydroxylamin, um das es sich hier wohl zumeist handelt, in kalter wässeriger Lösung relativ beständig ist, in warmen Lösungen aber rasch der Zersetzung anheimfällt, so sind die angegebenen Reduktionsbedingungen für die Erhaltung des einmal entstandenen Phenylhydroxylamins die denkbar günstigsten.

Man bringt somit z. B. in eine mit Rührwerk versehene Bütte eine Lösung von 6 kg Salmiak in 300 Litern Wasser, fügt 12,3 kg Nitrobenzol zu, und hält das Ganze in Suspension. Alsdann werden bei einer 15^0 nicht übersteigenden Temperatur 16 kg Zinkstaub allmählich eingetragen, wobei die Selbsterwärmung durch Kühlung gemäfsigt wird. Nach dem Verschwinden des Nitrobenzolgeruchs erhält man durch Abfiltrieren von dem weifsen voluminösen Zinkoxyd eine wässerige Hydroxylaminlösung, welche man sofort weiter verarbeiten kann. Bei genauem Arbeiten enthält das Filtrat aufser Salmiak lediglich eine dem angewandten Nitrobenzol äquivalente Menge Phenylhydroxylamin ohne Beimengung von Anilin. Man kontrolliert dies durch Zusatz einiger Tropfen Chromsäuregemisch zu einer Probe der filtrierten Reduktionsflüssigkeit. Bei Gegenwart auch nur von Spuren Anilin entstehen dunkelgrüne Flocken von Anilinschwarz, während eine von Anilin freie Hydroxylaminlösung nicht gefärbt wird, sondern sofort krystallisiertes Nitrosobenzol abscheidet. Gröfsere Mengen von Ammoniumsalz vermehren die Reaktionsenergie.

Aus p-Nitrobenzylalkohol erhält man so den p-Hydroxylaminbenzylalkohol, aus o-Nitrophenylmilchsäureketon das o-Hydroxylaminphenylmilchsäureketon u. s. f.

Wir sehen hier wieder einmal den Erfolg des „Abtönens der Reaktionen“ (siehe z. B. auch Seite 613). Auch hier erreicht die Reaktion ihren vollen Wert erst durch den Ersatz der Salze von Alkali- oder Erdalkalimetallen durch Ammoniumsalze.

d) In Gegenwart von Alkali.

Das Wesen dieser Reduktionsmethode besteht, sagt Caro in seinem berühmten Vortrage über die Entwickelung[2] der Theerfarbenindustrie, in dem allmählichen Zusatz des erforderlichen Zinkstaubes zu einer in beständiger Bewegung erhaltenen Mischung der Nitrokörper mit starker wässeriger Natronlauge. Auch diese Methode sei aus der Technik (durch Clemm 1868) hervorgegangen.

---

[1] *D.R.-P.* 89978. — [2] *B.* 25. R. 993.

Als Alkalien verwendet man in den Laboratorien neben fixem Alkali auch Ammoniak. Bei dieser Reduktionsmethode soll Natronlauge bessere Resultate als Kalilauge geben. Auch hier scheint verkupferter Zinkstaub sehr empfehlenswert.

Beginnen wir mit Fällen, in denen Ammoniak zur Verwendung gelangt ist. Man kocht ammoniakalische Lösungen mit dem Metallpulver am Rückflufskühler und benutzt sowohl wässeriges als auch alkoholisches Ammoniak, welches letztere aus etwa 60prozentigem Alkohol bereitet ist, weil stärkerer Alkohol gar zu wenig Ammoniak löst.

Elbs[1] fand zur Reduktion des m-Dimethylanthrachinons nur folgendes Verfahren zweckmäfsig: Je 5 g von ihm wurden, fein gepulvert, mit 30 g Zinkstaub gut gemischt und mit 200 ccm konzentriertem wässerigem Ammoniak und 5 ccm einer Lösung von basischem Kupferkarbonat in Ammoniak übergossen. Unter häufigem Umschütteln wird anfangs gelinde erwärmt, schliefslich 6 Stunden unter erneuter öfterer Zugabe einiger Kubikzentimeter Ammoniak, das etwas Kupferkarbonat gelöst enthält, gekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert, das Filtrat zur Trockene gedampft, und der Rückstand mit Alkohol extrahiert, in den das auf diesem Wege erhaltene Dimethylanthrahydrochinon in einer Ausbeute von 20—25 $^0/_0$ übergeht.

Bei längerer Dauer des Kochens giebt man also von Zeit zu Zeit etwas frisches Ammoniak zu. Doch verläuft die Reaktion nicht immer glatt, so erhielt Lautebach,[2] als er freie Binitronaphtolsulfosäure in 1,5 Litern Wasser löste, dann Zinkstaub und nach kurzem Stehen Ammoniak zufügte, eine blutrote Lösung, aus welcher sich statt des Reduktionsproduktes Krystalle von der Formel $C_{20}H_{18}N_3O_{12}S_2$ abschieden.

Wohman[3] löste eine Diazoverbindung in 10—15prozentigem Ammoniak und setzte Zinkstaub in kleinen Mengen zu, wobei sich die Flüssigkeit schwach erwärmte. Sobald dieses nicht mehr eintrat, wurde die ammoniakalische Lösung an der Pumpe abgesogen und aus ihr die Hydrazinbase mittels Äther extrahiert.

Auch zum Dehalogenisieren dient die Methode. So wird nach Dinesmann[4] aus der 2-Brom-5-cymolsulfosäure das Brom fast vollständig eliminiert, wenn man 4 Teile von ihr mit 5 Teilen Zinkstaub und 25 Teilen konzentriertem Ammoniak ungefähr 18 Stunden im Autoklaven auf 170^0 erhitzt.

Elbs und Förster[5] erhielten, als sie Diphenyltrichloräthan in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub unter Zusatz von etwas Kupfersalz erhitzten, Stilben:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH-CCl_3 + 2H_2 = C_6H_5-CH{=}CH-C_6H_5 + 3HCl.$$

Neben der Herausnahme des Chlors war also eine Kondensation hergelaufen. Aufserdem waren die Ausbeuten nur mäfsig, und die Trennung vom eigentlichen Hauptprodukt, dem Diphenyläthan $(C_6H_5)_2CH-CH_3$, schwierig.

Wir gehen nunmehr zur Verwendung der Natronlauge über, wobei wir finden, dafs die Methode auch sehr viel in Gegenwart von Äthylalkohol,

[1] *J. pr. Ch.* 2. 41. 15. — [2] *B.* 14. 2030. — [3] *Ann.* 259. 283.
[4] *D. R.-P.* 125097. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 39. 299.

der zuweilen passend durch Amylalkohol vertreten wird, zur Ausführung gelangt.

Führen wir als Übergang einen Fall an, in dem Ammoniak und Natronlauge gleichzeitig zur Verwendung gelangten. Anthrachinon selbst neigt bei Reduktionen dazu, statt in Anthrahydrochinon in andere Derivate, wie Anthranol u. s. w., überzugehen. Um vom Tetraoxyanthrachinon speziell zum Tetraoxyanthrahydrochinon zu kommen, soll man nun folgender Art verfahren:

In eine Lösung von 200 kg 20prozentigem Tetraoxyanthrachinon[1] (Alizarinbordeaux), 1800 kg Wasser, 200 kg Ammoniak und 65 kg Natronlauge von 34° B. werden unter kräftigem Umrühren portionenweise 50 kg Zinkstaub eingetragen, indem man gleichzeitig das ganze auf 70—80° erwärmt. Es sei darauf hingewiesen, dafs, da nicht bis zum Kochen erhitzt wird, auch das Ammoniak kaum aus der Lösung entweichen wird. Sobald die Lösung eine rein gelbe Farbe angenommen hat, welche sich an der Luft nicht mehr rasch verändert, filtriert man in 400 kg mit Wasser verdünnte Salzsäure von 30%, wobei sich das Leukoalizarinbordeaux, das ist also Tetraoxyanthrahydrochinon,

OH OH OH
OH
OH OH

oder vielleicht

OH O OH
OH
OH
H OH

in gelben Flocken abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig, zweckmäfsig unter Zusatz von etwas Wasser und Zinkstaub, erhält man die Verbindung rein.

Auf dem gleichen Wege kann man das Hexaoxyanthrachinon reduzieren. (Diese Oxyanthrachinone lassen sich dann leicht mit primären Aminen zu Farbstoffen kuppeln, siehe Borsäure im Kapitel „Kondensation". Diese Kondensation kann man weiter sogar mit dieser Reduktion vereinigen, indem man der Reduktionsmischung gleich das Amin zusetzt.)[2]

Wie die Verhältnisse mit sich bringen können, dafs die Reduktion mit Zinkstaub und Alkali der mit Zinnchlorür und Salzsäure überlegen ist, ersehen wir aus folgendem:

Die von Fritzsche[3] und Thate[4] genauer untersuchte O-Nitrophenoxylessigsäure $C_6H_4<{NO_2 \atop O.CH_2-COOH}$ liefert nach Thate mit Zinnchlorür und Salzsäure das Anhydrid einer gechlorten Amidophenoxylessigsäure.[5] Andererseits ist sie nach ihm durch Behandeln mit Natriumamalgam in die zugehörige Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung überführbar, indefs soll letztere nach ihm so leicht zersetzbar sein, dafs freie Mineralsäuren sie wieder in Azoxyphenoxylessigsäure zurückverwandeln.

Trotz dieser Angaben gelingt es nun, die bei Umlagerung der Hydrazoverbindung zu erwartende p-Diamido-di-o-phenoxylessigsäure

---

[1] *D. R.-P.* 90722. — [2] *D. R.-P.* 92591. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 20. 283.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 29. 145. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 29. 182.

$$C_6H_4<^{NH\text{———————————}}_{O.CH_2-COOH} \quad {}^{\text{———————}HN}_{HOOC-H_2C.O}>C_6H_4 = \begin{matrix} C_6H_3<^{NH_2}_{O.CH_2-COOH} \\ | \\ C_6H_3<^{O.CH_2-COOH}_{NH_2} \end{matrix}$$

festzubekommen, wenn man nur in Betracht zieht, dafs die durch Reduktion aus der O-Nitrophenoxylessigsäure entstehende O-Amidophenoxylessigsäure als Orthoverbindung nicht als solche beständig sein kann, sondern, wenn man sie in freiem Zustande abzuscheiden sucht, sogleich als Anhydrid erhalten werden wird.

$$C_6H_4<^{NH\text{———}}_{O.CH_2.CO.}$$

Beim Arbeiten mit geeigneten alkalischen Reduktionsmitteln wird man sie daher als Natriumsalz in Lösung haben, und hernach durch Salzsäure als Anhydrid ausfällen können. Dazu verfährt man so, dafs man 2 kg O-Nitrophenoxylessigsäure[1] in 10 Litern Wasser unter Zusatz von 3 Litern Natronlauge von 40° B. löst. In die kochende Lösung werden nach und nach abwechselnd Zinkstaub und weitere Natronlauge eingetragen, bis dieselbe gerade farblos geworden ist. Hierzu sind etwa 3,2 kg Zinkstaub und 4,5 kg Natronlauge (40° B.) erforderlich. Der Zutritt von Luft ist möglichst auszuschliefsen.

Man trägt die Mischung alsdann sofort unter Umrühren in überschüssige starke Salzsäure ein, und setzt das Erwärmen fort, bis der noch vorhandene Zinkstaub in Lösung gegangen ist. Die Reaktionsflüssigkeit enthält nunmehr eine reichliche Ausscheidung des weifsen Anhydrids. Dieses filtriert man nach dem völligen Erkalten ab, erhitzt es längere Zeit mit Natronlauge und hat sodann das Natriumsalz der p-Amidophenoxylessigsäure in Lösung.

Sind die mittels dieser Reduktionsmethode erhaltenen Amidoderivate aus der Lösung gar zu schwer abscheidbar, so wird man auch hier auf ihre Reindarstellung verzichten, und sie gleich in der Lösung, in der sie entstehen, weiter zu verarbeiten suchen.

So soll man 5 kg Dinitrobenzil[2] $C_6H_4<^{NO_2O_2N}_{CO-OC}>H_4C_6$ mit 50 Litern Wasser und 23 kg Natronlauge von 36° B. mischen, alsdann die Flüssigkeit zum Kochen erhitzen und langsam und in kleinen Portionen 10 kg Zinkstaub einrühren, worauf die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Hierauf giefst man dieselbe in 65 kg Salzsäure von 20° B. und läfst 20 bis 30 Minuten kochen. Sodann neutralisiert man das Ganze mit 22,6 kg Soda und filtriert. Der Niederschlag vom Zinkkarbonat wird mehrere Male mit kochendem Wasser ausgewaschen, worauf die zusammengegossenen Flüssigkeiten, weil sich die Amidoderivate aus ihnen nicht rein abscheiden lassen, direkt zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Ebenso empfehlen Curtius und Jay[3] Diazoverbindungen mit Zinkstaub und Alkali zu reduzieren, und die in der Lösung erhaltenen Hydrazinverbindungen sogleich in der Lösung durch Kochen mit Salzsäure in Hydrazin, um dessen Gewinnung es sich handelt, überzuführen. Man soll dazu 10 kg rohen salzsauren Amidoessigsäureester mit 6 kg Natriumnitrit in kalter konzentrierter

---

[1] *D. R.-P.* 55506. — [2] *D. R.-P.* 44269. — [3] *D. R.-P.* 58751.

wässeriger Lösung vermischen und einen Liter verdünnte Schwefelsäure so langsam zugeben, dafs die Temperatur nicht über 10° steigt. Hierauf läfst man 2 kg Ätznatron in wenig Wasser gelöst zufliefsen, trägt unter Umrühren 5 kg Zinkstaub ein und filtriert alsbald in überschüssige verdünnte Schwefelsäure, wobei sich Glyoxylsäure, Hydrazinsulfat und Natriumbisulfat bilden.

$$\underset{\text{Diazoessigester}}{CHN_2{-}COO.C_2H_5} + H_2 + NaOH = \underset{\text{Hydrazoessigsaures Natrium}}{CH(N_2H_2){-}COONa} + C_2H_5.OH$$

$$CH(N_2H_2){-}COONa + H_2O + H_2SO_4 = \underset{\text{Glyoxylsäure}}{CHO{-}COOH} + \underset{\text{Hydrazinsulfat}}{N_2H_4.H_2SO_4} + NaHSO_4$$

Das Hydrazin scheidet man aus der Lösung durch Zugabe von Benzaldehyd ab, mit dem es das ganz unlösliche Benzylidenhydrazin $C_6H_5{-}CH(N_2H_2)$ bildet, welches letztere man hernach durch Kochen mit verdünnter Säure wieder in seine Komponenten zerlegt.

Bamberger und Berlé[1] versuchten vergeblich Carvakrol, welches sie in schmelzendem Ätzkali bei einer Temperatur von 180—220° lösten, durch Zinkstaub zu reduzieren.

Zinkstaub und Natronlauge sind ebenfalls zum Dehalogenisieren verwendet worden. So soll man[2] Brom-o-amidobenzolsulfosäure

NH_2 / SO_3H / Br (Benzolring)

durch Kochen mit diesem Gemisch in Amidobenzolsulfosäure überführen.

Ladenburg[3] empfiehlt bei derartigen Reduktionen dem Zinkstaub eine kleine Menge Eisenfeile zuzusetzen, doch wird wohl die leichte Verkupferung von Zinkstaub öfters vorzuziehen sein.

Er führte die Reduktion der Chlortropasäure $C_9H_9ClO_3$, die mittels Natriumamalgam durchaus nicht gelingen wollte, zur Tropasäure $\frac{C_6H_5}{H}{>}C{<}\frac{CH_2.OH}{COOH}$ leicht und glatt durch, indem er die erstere nach und nach in die zehnfache Menge konzentrierter Kalilauge eintrug und zu der Lösung Zinkstaub und eine kleine Menge Eisenfeile setzte. Um vollständige Reduktion herbeizuführen, liefs er das Reaktionsgemisch 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Wirksamkeit, und gab während dieser Zeit noch mehrmals kleine Mengen Zink und Eisen zu, so dafs stets Wasserstoffentwickelung sichtbar war. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, vom überschüssigen Metall abfiltriert, mit Salzsäure übersättigt und das Zink durch kohlensaures Natrium ausgefällt. Schüttelt man das Filtrat nach dem Ansäuern schliefslich mit Äther aus, so geht in diesen die Tropasäure über.

Die Verwendung von Zinkstaub und Natronlauge in Gegenwart von Alkoholen ersehen wir aus dem folgenden.

---

[1] *B.* 24. 3208. — [2] *D.R.-P.* 84141. — [3] *Ann.* 217. 11.

Messinger[1] hatte die Reduktion von Mono- und Dijodthioxen zu Thioxen in alkoholischer Lösung anfänglich mit Natrium ausgeführt. Dieses Reduktionsverfahren besafs jedoch in diesem Falle mannigfache Mängel. Es konnten höchstens 20 g Jodprodukt auf einmal verarbeitet werden und aufserdem erforderte die Reaktion stets sehr lange Zeit, während welcher das Gemenge fortwährend geschüttelt werden mufste. Ferner verflüchtigte sich durch die fortwährende Wasserstoffentwickelung ziemlich viel Thioxen. Endlich gelingt es niemals, den Jodkörper völlig zu reduzieren, weshalb schliefslich noch eine ziemlich umständliche Trennung des Thioxens von den restierenden Jodthioxenen notwendig ist. Alle diese Übelstände waren vermieden, als er an Stelle von Natrium Zinkstaub und alkoholische Natronlauge als Reduktionsmittel verwendete. Um 100 g Jodprodukt zu reduzieren, wendet man eine Lösung von 100 g Ätznatron in 400 g Alkohol, sowie 150 g Zinkstaub an. In der kalten Natronlauge wird das Jodprodukt aufgelöst, dann der Zinkstaub eingetragen, und nun die Mischung eine Stunde lang unter Rückflufs auf dem Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit die Reduktion vollständig durchgeführt ist. Das Thioxen samt dem Alkohol werden alsdann durch Wasserdampf abgeblasen.

Hinsberg und König[2] geben nachstehende erprobte Darstellungsmethode für o-Phenylendiamin zur Herstellung dieser Substanz innerhalb kurzer Zeit in beliebiger Menge und in guter Ausbeute. Man löst 50 g o-Nitranilin in 100—150 ccm siedendem Alkohol, fügt 40 ccm einer 20 prozentigen Natronlauge hinzu und trägt nun Zinkstaub in kleinen Quantitäten ein. Die Reaktion verläuft ziemlich heftig und schreitet, wie sich durch das Aufwallen der Flüfsigkeit zu erkennen giebt, ohne äufsere Erwärmung weiter fort, wenn man sie durch häufiges Eintragen von Zinkstaub und Umschütteln unterhält. Ist nach einiger Zeit die zugefügte Natronlauge aufgebraucht — man erkennt dies daran, dafs beim Zusatz einer neuen Portion Zinkstaub kein vermehrtes Aufwallen erfolgt —, so fügt man neuerdings 10 ccm Natronlauge hinzu, erwärmt zum Sieden und führt die Reduktion in der früheren Weise durch Zufügen von Zinkstaub weiter. Der Zusatz von Natronlauge — je 10 ccm — mufs noch ein- oder zweimal wiederholt werden. Die Reaktion ist etwa nach einer Stunde beendet, wenn die rot-gelbe Farbe der Lösung in ein schwaches Hellbraun übergegangen ist. Man filtriert und kocht den zinkhaltigen Rückstand zweimal mit Alkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden im Wasserstoffstrom im Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkohols erwärmt. Das zurückbleibende o-Phenylendiamin erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche man auf Thontellern trocknet und destilliert. Ausbeute beim vorsichtigen Arbeiten bis über 90 % der Theorie.

$$C_6H_4(NO_2)(NH_2) + H_6 = C_6H_4(NH_2)(NH_2) + 2H_2O$$

Die Methode eignet sich auch zur Reduktion anderer Amidonitro-

[1] *B.* 18. 1636. — [2] *B.* 28. 2947.

derivate des Benzols und Naphtalins z. B. des Nitrophenetidins. Weniger günstig waren ihre Erfolge bei alkylierten o-Nitranilinen.

Die Reduktion auf diesem Wege braucht aber nicht von der Nitrogruppe zur Amidogruppe zu führen, sondern kann auch Zwischenstufen liefern.

So kamen NÖLTING und FORNEAUX[1] zum m-Azoxyanilin, indem sie 50 g m-Nitranilin in 1 Liter Wasser lösten, die Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen kochend filtrierten, und allmählich 50 g Zinkstaub und 300 ccm Natronlauge von 38° B. zugaben. Man läfst ungefähr 2 Stunden kochen und erkennt das Ende der Reaktion daran, dafs die Dämpfe nicht mehr nach Nitranilin riechen und die Lösung farblos wird, worauf man nach dem Erkalten filtriert und dem zinkhaltigen Niederschlage das m-Azoxyanilin

$$2\,C_6H_4(NH_2)NO_2 + H_6 = H_2N{\cdot}C_6H_4{\cdot}N\overset{O}{—}N{\cdot}C_6H_4{\cdot}NH_2 + 3H_2O$$

durch siedenden Alkohol entzieht.

Nach BARSILOWSKI[2] geht das Metanitrotoluol

$$C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2} \text{ leicht über in } C_6H_4<^{CH_3\,H_3C}_{N=\!=\!=N}>C_6H_4$$

Metaazotoluol, wenn man seine alkoholische Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt, worauf man das Reduktionsprodukt schliefslich durch Extraktion mit Äther rein gewinnt.

NÖLTING und FOURNEAUX[3] kommen so zum m-Azodimethylanilin, dafs sie zu einer Lösung von 100 g m-Nitrodimethylanilin in 500 ccm Alkohol

$$(CH_3)_2N{\cdot}C_6H_4{\cdot}NO_2 + O_2N{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(CH_3)_2 + 8H = (CH_3)_2N{\cdot}C_6H_4{\cdot}N=N{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(CH_3)_2 + 4H_2O$$

langsam 125—150 g Zinkstaub und 50—60 ccm Natronlauge von 38° B. zugaben. Eine zu grofse Menge Zinkstaub wirkt in doppelter Weise schädlich: einmal wird dadurch die Bildung von Dimethyl-m-Phenylendiamin befördert, andererseits wird durch Zusammenballen der Masse ein Teil des Nitrokörpers der Reaktion entzogen. An Natronlauge genügt etwa der fünfte Teil der theoretisch erforderlichen Menge(!). Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich danach so, dafs man zur warmen alkoholischen Lösung des Nitrokörpers etwa den dritten Teil der erforderlichen Zinkmenge und einige Tropfen Natronlauge fügt. Alsbald beginnt eine heftige Reaktion, die etwa 20 Minuten anhält. Wird sie schwächer, so fügt man abwechselnd kleine Mengen Zink und Natronlauge hinzu, bis 125 g Zinkstaub verbraucht sind, und eine neue Menge Natronlauge keine sichtbare Reaktion mehr hervorruft. Man erhitzt dann noch auf dem Wasserbade, bis die anfangs rote Lösung schwach gelb geworden ist, was etwa 20 Minuten erfordert. Aus der heifs

---

[1] *B.* 30. 2934. — [2] *Ann.* 207. 115. — [3] *B.* 30. 2936.

filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten bereits ein Teil des Azokörpers in prachtvollen roten Nadeln ab. Das abfiltrierte Zinkoxyd wird unter Benutzung der alkoholischen Mutterlaugen mit viel Alkohol von dem ihm in beträchtlicher Menge anhaftenden Azokörper befreit. Die vereinigten Laugen werden stark konzentriert und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag nebst den zuerst ausgeschiedenen Krystallen wird gut gewaschen und umkrystallisiert.

Dafs bei diesen Reduktionen, wenn es sich um weniger empfindliche Körper handelt, der Ersatz des Aethylalkohols durch seine Homologen mit höherem Siedepunkt von grofsem Werte sein kann, ersehen wir daraus, dafs wohl ZAGUMENNY[1] schon Benzhydrol aus Benzophenon mit alkoholischem Kali und Zink dargestellt, dafs aber

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CO + H_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH.OH$$

erst der Ersatz des Aethyl- durch den Amylalkohol das Verfahren allgemeiner brauchbar und praktisch verwertbar gemacht hat. Für dasselbe werden z. B. 100 kg Tetramethyldiamidobenzophenon in einem eisernen mit Rührwerk und Rückflufskühler versehenen Kessel in 1000 kg Amylalkohol eingetragen, in welchem zuvor 60 kg festes Natronhydrat heifs gelöst sind.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N-C_6H_4\\(CH_3)_2N-C_6H_4\end{matrix}\!>\!CO + H_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2N-C_6H_4\\(CH_3)_2N-C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH.OH.$$

Die Mischung wird auf 120—130° erhitzt, und unter anhaltendem Rühren werden 80 kg Zinkstaub nach und nach zugesetzt. Nach 48stündigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur ist die Reduktion der Ketonbase zur sekundären Alkoholbase gröfstenteils vollendet. Man erkennt das Ende der Operation daran, dafs eine Probe der Mischung beim Erkalten kein Keton mehr ausscheidet und die durch Übersättigen mit Eisessig auftretende Blaufärbung nicht mehr an Intensität zunimmt. Man läfst jetzt absitzen, trennt die Lösung von dem Niederschlage und treibt den Amylalkohol im Wasserdampfstrome ab. Zur ferneren Reinigung wird das nach dem Erkalten feste und harzartige Produkt zunächst mit Wasser gewaschen und dann in einem Gemisch von 100 kg Salzsäure von 2,18 spez. Gew. mit 250 Litern kaltem Wasser gelöst.

Die saure und filtrierte Lösung wird mit 1500 Litern Wasser verdünnt und durch allmählichen Zusatz von Natronlauge wieder gefällt. Die Fraktionen, welche sich ausscheiden, bis die anfänglich grüne Lösung die rein blaue Farbe der neutralen Hydrolsalze angenommen hat, bestehen gröfstenteils aus unveränderter Ketonbase. Die restierende Lösung wird dann durch überschüssige Natronlauge vollends gefällt und die abgeschiedene Hydrolbase filtriert, gewaschen, geprefst und bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.[2]

e) In Gegenwart von Säuren.

Man arbeitet mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure, Schwefelsäure und Salzsäure.

---

[1] *Ann.* 184. 174. — [2] *D. R.-P.* 27032.

α) Essigsäure.

Ganz besondere Vorzüge besitzt der Zinkstaub, wie aus KRAFFTS[1] Ausführungen folgt, für Reduktionswirkungen in Gegenwart von Eisessig, weshalb wir diese Säure zuerst in Betracht ziehen. Dieses bequem zugängliche und wirksame Wasserstoffgemisch hält die organische Substanz meist leicht in Lösung, verzehrt sich nicht rasch, selbst bei andauernder Verwendung in der Hitze, und ist vom Hauptprodukt ohne besonderen Verlust an Zeit und Material meist leicht zu trennen. Durch die krystallisierbare Säure wird das Metall in Abwesenheit leicht reduzierbarer Körper auch beim Erwärmen nur sehr langsam angegriffen, und die Essigsäure büſst ihre Wirkungsweise bis zum Ende der Operation um so weniger ein, als das entstehende Zinksalz sich zu kompakten Krusten vereinigt. Deshalb kann auch zuletzt das lösliche Endprodukt durch einfaches Abgieſsen der Eisessiglösung und Ausfällen mit Wasser, falls es darin unlöslich, in wenigen Augenblicken isoliert werden. In Glasgefäſsen, in denen eine energische Digestion nicht möglich ist, wird allerdings ein Teil des Zinkstaubes durch das sich allmählich absetzende Zinksalz umhüllt; allein, wenn man das Metallpulver nicht auf einmal, sondern nach je 2 bis 3 Tagen portionsweise zufügt, so bietet es auch ohne Verwendung beträchtlicher Mengen bis zum Schlusse eine wirksame Oberfläche. Dieses störende Zusammenballen wird durch das sich bildende Zinkacetat veranlaſst, welche Eigenschaft nach späteren Beobachtungen dem Zinksulfat schon in Anwesenheit von sehr wenig Wasser nicht zukommt. Deshalb arbeitet man im Anschluſs an diese Erfahrung vorteilhafter so, daſs man die zu reduzierende Substanz in Eisessig löst, und nun portionsweise 25prozentige Schwefelsäure mit Zinkstaub einträgt, bis schlieſslich völlige Reduktion erzielt ist.

Es werden sich übrigens bei Alkoholen, die nach dieser Methode aus Aldehyden reduziert werden, sofort deren Essigester bilden, und das Entsprechende gilt von Amidokörpern. Man wird also sehr oft das Reduktionsprodukt sogleich in Form seines Acetylderivats gewinnen.

Wie GIBS und SCHMITZ[2] mitteilen, werden in Eisessiglösung bei 100° nicht reduziert die fetten Ketone, ebensowenig diejenigen aromatischen Ketone, bei welchen die Karbonylgruppe mit keinem aromatischen Kern unmittelbar verknüpft ist. Die übrigen Ketone werden glatt in Pinakone verwandelt, und zwar verläuft die Reaktion beim Acetophenon und seinen Homologen langsam, beim Benzophenon und seinen Homologen rasch. Die Versuche wurden so ausgeführt, daſs eine Lösung des betreffenden Ketons in Eisessig mit dem Doppelten der berechneten Menge Zinkstaub allmählich versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt wurde, bis der Zinkstaub annähernd in Zinkacetat verwandelt war.

Weiter ist bei dieser Art des Arbeitens die Gefahr vorhanden, daſs der Eisessig gleichzeitig seine kondensierende Wirkung geltend macht. Die Reaktion verläuft z. B. glatt bei Anwendung von Benzaldehyd, welcher durch Zinkstaub und Eisessig, wie TIEMANN[3] constatierte, unschwer in Essigsäurebenzylester,

$$C_6H_5-CHO + H_2 + CH_3-COOH = C_6H_5-CH_2.OOC-CH_3 + H_2O,$$

---

[1] *B.* 16. 1715. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 51. 591. — [3] *B.* 19. 355.

überzuführen ist. Man erhitzt zu dem Ende das Reaktionsgemisch ca. 12 Stunden am Rückflufskühler zum gelinden Sieden, giefst die über dem unangriffenen Zink und dem ausgeschiedenen Zinkacetat stehende Flüssigkeit in Wasser, neutralisiert die saure Lösung mit Soda oder Kreide und nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf. Die ätherische Lösung wird behufs Entfernung von unangegriffenem Benzaldehyd mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, worauf man den Äther absiedet und den Rückstand der Destillation unterwirft, der so den reinen Ester liefert. Als aber TIEMANN Oxybenzaldehyd so zu reduzieren versuchte, bekam er bereits komplizierte durch Kondensation entstandene Produkte.

Sehr merkwürdig ist, dafs bei dieser Art der Reduktion im Trioxyanthrachinon (Purpurin) ein anderes Hydroxyl reduziert wird, als wenn man in alkalischer Lösung arbeitet. Im Purpurin läfst sich nämlich durch Behandeln mit Reduktionsmitteln in alkalischer Lösung mit Leichtigkeit eine Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzen, und zwar gelangt man so zum Xanthopurpurin.

O OH
OH
$+ H_2 =$
O OH

O
OH
$+ H_2O.$
O OH

Wenn die Reduktion aber in ganz schwach alkalischer, neutraler oder saurer Lösung bewerkstelligt wird, entsteht nicht Xanthopurpurin, sondern in glatter Weise Chinizarin.

O OH
.
O OH

Gleichzeitig werden auch die Ketongruppen des Anthrachinonkörpers teilweise reduziert unter Bildung von Reduktionsprodukten (Leukoderivaten) des Chinizarins, welche sich dann wieder durch Oxydation leicht in letzteres überführen lassen.

Besonders glatt verläuft die Reduktion des Purpurins in Eisessiglösung durch Zinkstaub. Hierbei entstehen nacheinander zwei verschiedene Leukoderivate des Chinizarins, von denen das zuerst entstehende weit leichter in Chinizarin übergeht als das andere. In diesen sind also wahrscheinlich das eine oder beide Chinonsauerstoffe zu Hydroxyl reduziert, woraus sich ihre spätere leichte Wiederoxydierbarkeit erklärt. Als Oxydationsmittel dient einfach konzentrierte Schwefelsäure, die das Reduktionsprodukt I bei 70—90° in wenigen Augenblicken, das Reduktionsprodukt II erst bei 120—130° in Chinizarin überführt.

Die Reduktion[1] geht unter Wärmeentwickelung rasch vor sich und ist

[1] *D. R.-P.* 89027.

beendet, wenn das Purpurin mit der dem Reduktionsprodukt eigenen gelben Farbe in Lösung gegangen ist. Man entfernt hierauf den unveränderten Zinkstaub durch Filtration und scheidet aus dem Filtrat das Reduktionsprodukt durch Zusatz von Wasser ab. Aus Aceton krystallisiert dieses Reduktionsprodukt I in Form von goldgelben Blättchen. Wenn man bei diesem Verfahren die Menge des Zinkstaubes auf ca. 50 kg erhöht und die Reduktion so lange fortführt, bis eine isolierte Probe des Reduktionsproduktes beim kurzen Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 80—90° kein Chinizarin mehr liefert, sondern unverändert bleibt, so erhält man das Reduktionsprodukt II, welches aus Aceton in rotgelben Nadeln krystallisiert.

Die Brauchbarkeit der Methode für Körper der aliphatischen Reihe ergiebt sich aus folgendem: 1040 g Nitroguanidin[1] (1 Mol.) werden mit 3500 g Zinkstaub und so viel Wasser gemischt, dafs ein steifer Brei entsteht, in den man allmählich ein Molekül (600 g) Essigsäure einträgt. Durch Einwerfen von reichlichen Mengen Eis hält man die Temperatur unter 40°, am besten auf 0°. Wenn alle Säure zugesetzt ist, läfst man das Thermometer auf etwa 40° steigen, und erhält auf dieser Temperatur, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenoxydulsalz und Alkali keine Rotfärbung mehr giebt.

$$HN{=}C\begin{matrix}\diagup NH{-}NO_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_6 = HN{=}C\begin{matrix}\diagup NH{-}NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2H_2O.$$

Man filtriert vom Zink und Zinkhydroxyd ab, und erhält bei richtiger Operation das Amidoguanidin als Acetat in fast zinkfreier Lösung.

Weiter ist die Methode zum Dehalogenisieren geeignet, wobei ebenfalls ihre kondensierende Nebenwirkung nicht aufser acht zu lassen ist, der man aber durch starke Kühlung entgegenwirken kann. So übergiefst THIELE[2] zur Umwandlung des Tetramethyläthylenbromids in Tetramethyläthylen 40 g von ihm mit 200 ccm Eisessig, und trägt allmählich 20 g Zinkstaub ein, während die Temperatur des Gemisches auf ca. 15—20° gehalten wird. Steigerung der Temperatur ist sorgfältig zu vermeiden, weil sonst vollständige Polymerisierung des Kohlenwasserstoffes eintritt.

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown & & \diagup CH_3\\ CH_3{-}C & {-} & C{-}CH_3\\ Br\diagup & & \diagdown Br\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}{>}C{=}C{<}\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix} + 2HBr.$$

Sobald aller Zinkstaub verbraucht ist, wird filtriert, mit viel Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Tetramethyläthylen durch eingeleiteten Wasserdampf übergetrieben. Der übergehende Kohlenwasserstoff siedet bis auf einen geringen schwerflüchtigen Anteil constant bei 73°. Ausbeute 8—9 g reines Tetramethyläthylen.

Nach v. BAEYER[3] übergiefst man 30 g Tribromterpan mit 200 g Eisessig und enthalogenisiert unter sehr guter Kühlung mit Eis durch allmähliges Eintragen von 30 g Zinkstaub. Man mufs hierbei fortwährend um-

[1] *Ann.* 273. 133. — [2] *B.* 27. 455.
[3] *B.* 27. 443.

schütteln und so stark abkühlen, dafs immer ein Teil der Essigsäure gefroren ist, weil sonst viel Kondensationsprodukte entstehen. Verfährt man dagegen genau nach Vorschrift, so verläuft die Reaktion beinahe quantitativ. Wenn nach einer halben Stunde eine Probe sich als bromfrei erweist, wird abfiltriert, mit Wasser verdünnt, mit Soda annähernd neutralisiert und mit Äther mehrmals extrahiert. Die durch Soda von aller Essigsäure befreite ätherische Lösung hinterläfst nach dem Entfernen des Äthers eine Flüssigkeit, welche bei 17 mm Druck zum gröfsten Teil zwischen 110 und 120° übergeht. Daneben haben sich nur minimale Mengen von Kohlenwasserstoffen und Kondensationsprodukten gebildet. Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie. Bei der Verseifung liefert das Acetat dann ein Terpenol.

Mit Zinkstaub und Eisessig führten auch Ebert und Kleiner[1] Naphthalindisulfochlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ in Naphthalindisulfhydrat $C_{10}H_6(SH)_2$ über. Sie hatten anfangs das Disulfochlorid in ein siedendes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen. Da aber die Reduktion auf diese Weise sehr langsam von statten ging, wurde das Chlorid im Verhältnis von 1 : 20 in Eisessig gelöst und nach und nach unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit ca. 10 Teilen Zinkstaub versetzt. Vor vollständigem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde der überschüssige Zinkstaub durch Salzsäure in Lösung gebracht, mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Dimerkaptan $C_{10}H_6(SH)_2$ abfiltriert, gewaschen, durch Pressen zwischen Papier gereinigt und in kochendem Alkohol gelöst, nachdem Versuche, es mit Äther auszuschütteln oder mit Wasserdampf überzutreiben, nicht befriedigend ausgefallen waren. Durch Zusatz von alkoholischem Bleiacetat wurde aus der alkoholischen Dimerkaptanlösung gelbes Bleidimerkaptid gefällt und dieses, nach längerem Auskochen mit Wasser, sowie Nachwaschen mit Alkohol und Äther, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem erhaltenen Niederschlage konnte nach gutem Auswaschen und Absaugen das Disulfhydrat durch Digerieren mit absolutem Alkohol extrahiert und nach dem Abdestillieren des letzteren rein gewonnen werden.

Mit Zinkstaub und Eisessig, welche alle Peroxyde sehr schnell reduzieren, haben Baeyer und Villiger[2] auch das Diäthylperoxyd zu Alkohol reduziert

$$C_2H_5-O-O-C_2H_5 + H_2 = 2C_2H_5-OH$$

Bringt man Zinkstaub zu einem Gemisch desselben mit Eisessig, so tritt starke Erwärmung ein, die Reaktion geht aber nur unvollständig vor sich, weil sichder Zinkstaub durch das gebildete Zinkacetat zu einer festen Masse zusammenballt. Es wurde deshalb Schwefelsäure zugesetzt, welche auch hier das Zusammenballen verhindert. 5 g Äthylhyperoxyd wurden nämlich in 30 g Eisessig gelöst und allmählich 30 g 25prozentige Schwefelsäure und 15 g Zinkstaub unter Umschütteln mit der Vorsicht eingetragen, dafs die Temperatur 25° nicht überstieg. Am nächsten Tage wurde vom Zinkstaub abgegossen, und mit überschüfsiger Natronlauge zur Zersetzung des Essigesters gekocht. Hierauf wurde ein Drittel der Flüssigkeit abdestilliert, und aus ihr der Alkohol

[1] *B.* 24. 145. — [2] *B.* 33. 3390.

durch Pottasche abgeschieden. Ausbeute 4,5 g an nochmals destilliertem Alkohol.

Verdünnte Essigsäure ist auch verwendbar, und kommt in Betracht, wenn der zu reduzierende Körper in Eisessig unlöslich ist. Die Methode eignet sich zur Ausführung sehr empfindlicher Reduktionen. So fanden E. Fischer und Tafel,[1] dafs eine verdünnte wässerige Lösung von α-Akroson durch Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbade in einer Stunde völlig reduziert ist. Die filtrierte Flüssigkeit fällten sie mit Schwefelwasserstoff, und das Filtrat hiervon verdampften sie im Vakuum auf dem Wasserbade. Den Rückstand nahmen sie in absolutem Alkohol auf, filtrierten wiederum, worauf auf Ätherzusatz die α-Akrose ausfiel. Sie ist bekanntlich der erste synthetisch dargestellte Zucker, gärt wie der natürliche mit Hefe u. s. w.

Die mitgeteilte Dehalogenisierung des Tetramethyläthylenbromids, bei welcher ein Körper mit doppelter Bindung entsteht, zeigte uns bereits, dafs Zinkstaub zusammen mit Essigsäure ein Reduktionsgemisch giebt, welches kein starkes Bestreben zeigt, Wasserstoff anlagernd zu wirken. Namentlich ist, obgleich doch Wasserstoff in statu nascendi zur Verfügung steht, diese Kraft nicht so grofs, um Stickstoffatome unter an und für sich hierzu günstigen Bedingungen als Ammoniak abzuspalten. Daher eignet das Gemisch sich z. B. besonders zur Reduktion von Nitraminen, und versagt hier sogar nicht unter sehr schwierigen Verhältnissen, wo dann allerdings die Ausbeuten schlecht werden.

So teilt Hinsberg[2] mit, dafs bei der Einwirkung von Zinnchlorür oder von Zinnstaub und Natronlauge auf Benzolsulfonitramid

$$C_6H_5-SO_2.NH.NO_2 + 8H = C_6H_5-SO_2NH_2 + NH_3 + 2H_2O$$

die Reduktion stets bis zur Abspaltung des einen Stickstoffatoms in Form von Ammoniak und Bildung von Benzolsulfamid geht. Die Darstellung des Benzolsulfohydrazins

$$C_6H_5-SO_2.NH.NO_2 + 6H = C_6H_5-SO_2.NH.NH_2 + 2H_2O$$

gelingt aber leicht, wenn man wie folgt verfährt:

20 g des Kaliumsalzes $C_6H_5SO_2N{<}^{K}_{NO_2}$ werden mit 20 g Zinkstaub verrieben und in ca. 200 ccm Wasser suspendirt. Man fügt sodann im Verlauf etwa einer halben Stunde 10 ccm Eisessig in kleinen Portionen zu und sorgt durch Einwerfen von Eisstückchen in die Flüssigkeit für gute Kühlung, sowie durch Umschütteln für stete Mischung der Komponenten. Nach Verlauf von weiteren 2 Stunden, während welcher noch öfters umgeschüttelt wird, filtriert man von dem zinkhaltigen Niederschlage ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion. Der nach einiger Zeit ausfallende, übrigens geringe Niederschlag besteht aus der Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2NOH$; wie die Analyse der Substanz bewies.

---

[1] *B.* 22. 99.
[2] *B.* 27. 600.

Schüttelt man das salzsaure Filtrat mit etwas Benzaldehyd, so entsteht alsbald ein krystallinischer, meistens etwas gelb gefärbter Niederschlag, welcher durch Umkrystallisieren in farblose Nädelchen vom Schmp. 110° verwandelt wird. Wie die Analyse ergiebt, liegt hier die Benzalverbindung des Benzolsulfohydrazins: $C_6H_5SO_2.NH—N=CH.C_6H_5$ vor.

Die Zerlegung der Benzalverbindung in ihre Komponenten gelang aber nicht, weil die Hydrazingruppe unter den Spaltungsbedingungen sogleich reduzierend auf die SO_2-Gruppe des Benzolsulforestes wirkte. Dadurch entstehen reichliche Mengen Phenylmerkaptan u. s. w. Immerhin ist aber nach dieser Methode der gesuchte Körper erhalten worden, und anderes Ausgangsmaterial, das der Reingewinnung der Hydrazinverbindung keine Schwierigkeit bereitet, läfst sich so aufs beste verarbeiten.

Ein sehr ähnliches allgemein verwendbares Verfahren ist von Fischer[1] bereits früher folgender Art beschrieben worden. 30 g Nitrosamin werden mit 150 g 50procentiger Essigsäure gemischt, worauf Alkohol bis zur vollständigen Lösung des ersteren zugesetzt wird. Die Lösung läfst man allmählich in 200 g 90prozentigen Alkohols, in dem 100—150 g Zinkstaub suspendiert sind, unter Umschütteln einfliefsen. Auf diese Weise kann man die Temperatur, die 30° nicht übersteigen soll, und am besten zwischen 10 und 20° gehalten wird, bequem regulieren. Schliefslich wird im Wasserbade erwärmt und heifs filtriert. Das sodann mit Natronlauge so stark übersättigte Filtrat, dafs der gröfste Teil des Zinkhydroxyds wieder in Lösung geht, wird mit Wasserdampf destilliert oder mit Äther extrahirt. Später liefs er[2] einmal zur Gewinnung von Methylphenylhydrazin ein Gemisch von 5 kg Methylphenylnitrosamin und 10 kg Eisessig unter fortwährendem Rühren in ein Gemenge von 35 kg Wasser und 20 kg Zinkstaub eintragen. Auch hier wurde während der mehrere Stunden erfordernden Operation die Temperatur des Gemisches durch eingeworfene Eisstücke zwischen 10 und 20° gehalten, wozu 45 kg Eis nötig waren. Nachdem sodann noch einige Stunden gerührt war, wurde schliefslich zur Vollendung der Reduktion zum Sieden erhitzt.

Auch Busch[3] kam auf diesem Wege vom Nitrobenzylphenylnitrosamin zum Hydrazinderivat. Wie verschieden die Reduktionen so komplizierter Moleküle je nach den angewendeten Mitteln verlaufen, ersehen wir aus seinen Mitteilungen, wonach sich bei der Reduktion des Nitrobenzylphenylnitrosamins je nach Art des reduzierenden Agens folgende drei verschiedenen Produkte bilden und zwar bei Anwendung von

Zinn und Salzsäure: Phenylindazol,

$$NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO)C_6H_5 + 4H_2 = NH_3 + 3H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\CH\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5;$$

Natriumamalgam in alkoholischer Lösung: o-Amidobenzylanilin,

$$NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO)C_6H_5 + 6H_2 = NH_3 + 3H_2O + NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5;$$

---

[1] *Ann.* 190. 153. — [2] *Ann.* 236. 198.
[3] *B.* 27. 2899.

Zinkstaub und Eisessig: o-Amidobenzylphenylhydrazin

$$C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2}-N<^{NO}_{C_6H_5} + 5H_2 = C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2}-N<^{NH_2}_{C_6H_5} + 3H_2O.$$

Somit treten 8, 10 und 12 Atome Wassertoff je nach dem angewandten Reduktionsmittel in Wirksamkeit.

Die Reduktion zum Amidobenzylphenylhydrazin wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie sie FISCHER bei der eben beschriebenen Darstellung des asymmetrischen Methylphenylhydrazins zweckmäfsig gefunden hat. Besonders wurde darauf geachtet, dafs bei der Operation die Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen bleibt. Steigt sie höher, so erhält man stets gröfsere oder geringere Mengen o-Amidobenzylamin als Nebenprodukt. 20 g Nitrosamin wurden in 300 ccm Alkohol unter Zusatz von 70 g Eisessig gelöst und diese Lösung in kleinen Portionen in 200 ccm Alkohol, in welchem 60 g Zinkstaub suspendiert waren, eingetragen. Die Temperatur überstieg 20^0 nicht, und ward am besten zwischen $15-18^0$ gehalten. Die Flüssigkeit läfst man nach Beendigung der Operation noch so lange stehen, bis auf Zusatz von Eisessig keine Temperaturerhöhung mehr eintritt. Alsdann wird vom rückständigen Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat auf etwa ein Drittel auf dem Wasserbade eingeengt, mit konzentrierter Natronlauge bis zur Lösung des ausgefallenen Zinkhydroxyds versetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird zum gröfsten Teil abdestilliert; aus dem Rückstand schiefst dann das Hydrazin in Nadeln an, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein sind.

Nitrazoverbindungen werden ebenfalls auf diesem Wege zu Amidoverbindungen reduziert. So soll man, um dieses zu erreichen, 100 Teile Nitrosoantipyrin[1] in 100 Teilen Wasser, 500 Teilen Alkohol, nebst 200 Teilen verdünnter Essigsäure (50prozentig) suspendieren und unter Rühren allmählich Zinkstaub eintragen. Zugleich wird durch Einstellen in kaltes Wassser dafür gesorgt, dafs die Temperatur nicht über 40^0 steigt. Ist alles Nitrosoantipyrin verschwunden und die Flüfsigkeit nur noch wenig gefärbt, so ist die Reduktion als beendet anzusehen, und die Abscheidung des Amidoantipyrins erfolgt am besten in Form seiner Benzylidenverbindung, welche hernach leicht in die Komponenten zerlegbar ist.

β) Schwefelsäure.

Die Reduktionen mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure verlaufen manchesmal erheblich langsamer als die mit Essigsäure, wodurch das erste Verfahren Zwischenstufen zu erhalten gestattet, die das zweite kaum liefert. So bekommt man nach THIELE[2] aus Nitroguanidin und verdünnter Schwefelsäure, wenn man rasch arbeitet, reichlich Nitrosoguanidin, während bei Gegenwart von Essigsäure (siehe dort) die Reduktion sehr schnell zum Amidoguanidin fortschreitet.

---

[1] *D. R.-P.* 71261. — [2] *Ann.* 273. 133.

BOURGEOIS[1] verfuhr zur Darstellung des Thiophenols $C_6H_5.SH$ so, dafs er in ein Gemisch aus 40 Teilen Schwefelsäure, 1200 Teilen Wasser und 200 Teilen Zinkstaub nach dem Abkühlen auf 0° und unter beständigem Rühren entweder 100 Teile Phenylsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ oder das Rohprodukt aus 117 Teilen Phosphorpentachlorid und 100 Teilen trockenem phenylsulfosaurem Natrium eintrug. Nachdem die Mischung einige Stunden in der Kälte gestanden hat, erhitzt man zum Sieden, bis die Flüssigkeit nicht mehr milchig ist, treibt das Thiophenol mit Dampf über und extrahiert es aus dem Destillat mit Äther. Ausbeute 80—85 %. Aus Tolylsulfochlorid erhält man auf die gleiche Weise Thiokresol in einer Ausbeute von 70—75 %, α- und β-Naphtylsulfochlorid liefern nur etwa 50 %. Die Gewinnung des Naphthalindisulfhydrats mittels Zinkstaub und Eisessig lernten wir schon Seite 1051 kennen.

Diese Reduktion kann aber weiter gehen, nämlich zur Abspaltung auch des Schwefels führen. Denn wenn man die Mono- oder Disulfosäuren des Hexaoxyanthrachinons mit geeigneten Reduktionsmitteln behandelt, so werden eine oder beide Sulfogruppen unter Schwefelwasserstoffentwickelung eliminiert, d. h. durch Wasserstoff ersetzt. Die Reaktion,[2] welche zuerst an diesen Sulfosäuren der Anthracenreihe beobachtet ist, verläuft z. B. sehr glatt in wässriger saurer Lösung bei Temperaturen, welche 100° nicht übersteigen. Als Reduktionsmittel können Zinkstaub, Aluminium, Eisen u. s. w. verwendet werden. Nachdem man z. B. nach der im Patent 87729 dargelegten sich hier anschliefsenden Methode Dinitroanthrachinon in Hexaoxyanthrachinondisulfosäure übergeführt hat, spaltet man, um zum Hexaoxyanthrachinon zu kommen, auf diesem Wege beide Sulfogruppen ab. Man erhitzt dazu z. B. 10 kg 1,5 Dinitroanthrachinon und 200 kg Oleum von 40 % SO_3-Gehalt mit oder ohne Zusatz von Schwefel einige Stunden auf 110—130°. Hierauf giefst man die Schmelze in 2000 Liter kaltes Wasser, erhitzt die so erhaltene schwefelsaure Lösung von Hexaoxyanthrachinonsulfosäure zum Kochen und trägt nun langsam 20 kg Zinkstaub ein. Unter Schwefelwasserstoffentwickelung scheidet sich sehr reines Hexaoxyanthrachinon ab, welches durch Filtration und Auswaschen als solches gewonnen wird.

Zu sehr merkwürdigen Erfolgen führt die Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure. Ihre uns von der Oxydation mit Schwefelsäure und von der Reduktion mit Schwefelsesquioxyd her bekannte hydroxylierende, also oxydierende Wirkung, macht sich hier sogar neben dem metallischen Zink geltend.

Bei Verwendung von Zinkstaub und konzentrierter Schwefelsäure kann man nämlich bei Nitrokörpern gleichzeitig die Nitrogruppe reduzieren und durch diese Oxydationswirkung eine Einführung von Hydroxylen erreichen, und dabei wird letzteren noch die Stellung durch die vorhandenen Nitrogruppen angewiesen. So wird aus Nitrobenzol p-Amidophenol $C_6H_4<^{OH}_{NH_2}$, aus Metanitrobenzoësäure $C_6H_4<^{NO_2}_{COOH}$, p-Amidosalicylsäure $C_6H_3\begin{matrix}\diagup OH \\ -NH_2 \\ \diagdown COOH\end{matrix}$ und aus

[1] *B.* 28. 2319.
[2] *D. R.-P.* 103898.

Dinitroanthrachinon $C_{14}H_6O_2(NO_2)_2$ ein Diamidodioxyanthrachinon $C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH_2)_2$ erhalten.

Die Versuchsbedingungen[1] sind etwa folgende. In 30 kg Nitrobenzol, gelöst in 250 kg Schwefelsäure von 66° B., werden bei 50—80° 50 kg Zinkstaub innerhalb 4 Stunden eingetragen und die Schmelze während 10 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Nach Beendigung des Prozesses wird kalt auf Eis gegossen, abgesaugt und aus Rückstand und Filtrat das p-Amidophenol gewonnen.

Oder in eine Lösung von 30 kg Metanitrobenzoësäure in 250 kg Schwefelsäure von 66° B. werden bei 50—80° 45—50 kg Zinkstaub innerhalb 4 Stunden eingetragen und weitere 10 Stunden der Reaktion überlassen. Nach dem Erkalten wird auch hier auf Eis gegossen, nach dem Verschwinden des Eises abgesaugt und der Rückstand kochend gelöst, filtriert und wieder erkalten gelassen, wobei sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, p-Amidosalicylsäure als Sulfat in Krystallen abscheidet.

γ) Salzsäure.

Ciamician und Dennstedt[2] haben Pyrrol mit Zinkstaub und Essigsäure zu Pyrrolin reduziert, weil Mineralsäuren auf Pyrrol verharzend wirken. Doch werden nur etwa 20% des Pyrrols in das Dihydroprodukt übergeführt, und Homologe[3] des Pyrrols scheinen sich so zum Teil überhaupt nicht reduzieren zu lassen. Wie sehr aber, wie öfters erwähnt wurde, bei so empfindlichen Körpern die Versuchsbedingungen mafsgebend sind, ersehen wir aus den Mitteilungen von Knorr und Rabe,[4] denen zufolge Mineralsäuren sehr wohl verwendbar sind, wenn man nur die Verharzung der Pyrrole verhütet, und dieses erreicht man, indem man die Pyrrole in das Wasserstoff entwickelnde, kühl gehaltene Reduktionsgemisch von Metall und Säure unter lebhaftem Durchschütteln langsam eintropfen läfst, sodafs sie mit einem grofsen Überschufs des Reduktionsmittels in Berührung kommen, und die Reduktion so rasch erfolgt, dafs die verharzende Wirkung der Säure ganz in den Hintergrund tritt, oder indem man die Säure allmählich in kleinen Portionen zu dem Gemisch von Pyrrol, Zinkstaub und Wasser fügt. Es hängt von der Natur des Pyrrols ab, welche von beiden Methoden günstigere Resultate giebt. So ist z. B. zur Reduktion des Pyrrols selbst, welches noch empfindlicher gegen Säuren als seine Homologen ist, die erste Versuchsanordnung vorzuziehen, während man zur Reduktion der Pyrrolhomologen sich besser der zweiten Versuchsanordnung bedient.

Zur Überführung von $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrol[5] in $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolin

$$\begin{matrix} HC=\!=CH \\ H_3C-C\quad C-CH_3 \\ NH \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ H_3C-C\quad C-CH_3 \\ NH \end{matrix}$$

---

[1] *D. R.-P.* 96853 — [2] *B.* 16. 1536.
[3] *B* 30. 1588. — [4] *D. R.-P.* 116335.
[5] *B.* 18. 1565.

wird z. B. in ein mit überschüssigem Zinkstaub versetztes Gemisch gleicher Teile von $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrol und Wasser unter gutem Umschütteln erst 20prozentige, dann rauchende Salzsäure allmählich eingetragen. Verwendet man nicht mehr als 20 g Ausgangsmaterial, so ist die Reduktion bereits nach 10—15 Minuten beendet, was man daran erkennt, dafs die saure Lösung keine Fichtenspanreaktion mehr giebt. Man übersättigt jetzt mit Natronlauge, extrahiert mit Äther, und reinigt das Reduktionsprodukt durch Destillation.

Möhlau[1] hat gefunden, dafs die salpetersauren Salze primärer aromatischer Amidoverbindungen in kalter wässriger oder alkoholischer Lösung in Gegenwart von Zink, Zinkstaub und irgend einer Säure, sei dieselbe nun eine Halogenwasserstoffsäure, sei dieselbe Salpetersäure, Schwefelsäure oder Essigsäure, in Diazoverbindungen übergehen. Den Reaktionsverlauf giebt folgende Gleichung wieder:

$$C_6H_5—NH_2—HNO_3 + Zn + 3HCl = C_6H_5—N{=}N—Cl + Zn\ Cl_2 + 3H_2O,$$

deren praktische Durchführung sich folgendermafsen gestaltet: 15,5 Teile salpetersaures Anilin, oder 9 Teile Anilin unter Hinzufügung der zur Bildung des Salzes nötigen Menge Salpetersäure, werden in 500 Teilen Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit Eis erst mit ungefähr 7 Teilen Zinkstaub, darauf unter fortwährendem Rühren mit 34 Teilen Salzsäure von 1,16 spec. Gew. und 27 Teilen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. allmählich versetzt. Nach einiger Zeit ist die Umwandlung in das salzsaure bezw. salpetersaure Diazobenzol erfolgt, und kann dieses nunmehr in der Lösung weiter verarbeitet werden.

Widman[2] behandelte, um zum m-Toluidin zu kommen, m-Nitrobenzaldehyd mit Phosphorpentachlorid, und reduzierte das Chlorprodukt mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure

$$C_6H_4—NO_2—CHO + PCl_5 = C_6H_4—NO_2—CHCl_2 + POCl_3$$
$$C_6H_4—NO_2—CHCl_2 + 5H_2 = C_6H_4—NH_2—CH_3 + 2H_2O + 2HCl,$$

indem er es in Alkohol löste, reichlich Salzsäure zugab, die Lösung auf 10^0 abkühlte, und nun Zinkstaub mit der Vorsicht eintrug, dafs die Temperatur nicht über 12^0 stieg. Ist alles Chlorid gelöst, und ruft Wasserzusatz in einer Probe keine Trübung mehr hervor, so erwärmt man, und eine heftige 2 Stunden fortgesetzte Wasserstoffentwickelung nimmt jetzt das Chlor heraus. Nach dem Wegkochen des Alkohols giebt man Natronlauge zu, worauf ein Dampfstrom das Toluidin übertreibt.

Harries[3] erhielt bei der Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims ein zweites isomeres Reduktionsprodukt, als er in der Kälte reduzierte. Die Reduktion führte er so aus, dafs 100 g Oxim in 400 ccm Alkohol und 100 g Wasser gelöst wurden, worauf 500 g Zinkstaub und 1000 ccm kalt gesättigte alkoholische Salzsäure, letztere in kleinen Portionen, zugegeben wurden. Man

[1] *D. R.-P.* 25146. — [2] *B.* 13. 677.
[3] *Ann.* 294. 352.

schüttelt etwa 3 Stunden. Aus dem Rohmaterial setzt schliefslich Natronlauge das Reduktionsprodukt in Freiheit, welches mit Wasserdampf übergetrieben wird. Das erste isomere Produkt war vorher von Fischer[1] bei der Reduktion des Ausgangsmaterials mit Salzsäure und Natriumamalgam erhalten worden.

Zinn.

Man verwendet das Zinn in Form von Granalien oder als Zinnfolie,[2] sowie in wiedergewonnenem Zustande.

Nach Treadwell[3] granuliert man Zinn, indem man es bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und durch ein Sieb (ein Eisenblech mit wenig Löchern), das dicht über kaltes Wasser gehalten wird, giefst. Man erhält so massive birnförmige gleichmäfsige Granalien von halber Erbsengröfse.

Nach Mauthner[4] ist für kräftige Reduktionswirkungen nur Zinnfolie geeignet. Das gewöhnliche granulierte Zinn des Laboratoriums wird zu langsam von Säuren gelöst, als dafs eine energische Reduktion erwartet werden kann. 15 g lösten sich erst nach 12stündigem Erhitzen auf dem Sandbade. Zinndrehspäne erfordern immerhin 2—3 Stunden. Sehr glatt und schnell verlaufen dagegen Reaktionen bei Anwendung der Zinnfolie. Zur Reduktion wurden von ihm z. B. 10 g einer Base in etwa 120 g rauchender Salzsäure gelöst und 50 g Zinn zugegeben. Ein Blatt Zinnfolie nach dem anderen — jedes wog 5 g — wurde zusammengeknittert, eine Rolle von etwa 10 cm Länge daraus hergestellt und in die salzsaure Lösung, die allmählich auf dem Wasserbade erwärmt wurde, geworfen. In einer halben Stunde waren die 10 Blatt gelöst.

Wie viel Zeit Reduktionen mit Zinngranalien erfordern können, ersehen wir aus der Vorschrift Lossens,[5] die als erste zur Gewinnung von Hydroxylamin führte. Darnach mufste Salpetersäureester mit dem Gemisch von Zinn und Salzsäure 14 Tage stehen, um möglichst grofse Ausbeuten an Hydroxylamin zu geben. Andererseits kann die Einwirkung z. B. auf Nitroverbindungen so heftig sein, und zwar namentlich, wenn das Reduktionsgemisch zum Kochen erhitzt wird, dafs man zu ihrer Mäfsigung die zu reduzierende Substanz zum Reduktionsgemisch nur in kleinen Portionen zusetzen oder langsam zutropfen lassen darf.[6]

Da Zinnchlorür, welches bei dieser Art der Reduktion schliefslich in den Lösungen neben Amidoverbindungen vorhanden ist, hernach die direkte Diazotierung solcher Lösungen unmöglich macht, fällt man, wenn diese beabsichtigt ist, das Zinn aus der Lösung durch Zink aus, worauf das nun vorhandene Zinkchlorid die Diazotierung (siehe auch Seite 744) nicht mehr stört. Ein weiterer Grund zur Wiedergewinnung des metallischen Zinns auf diesem Wege kann in seinem hohen Werte begründet sein. Das so erhaltene feine Metallpulver[7] eignet sich ebenfalls besonders gut zu erneuten Reduktionen.

---

[1] *B.* 16. 2237. — [2] *B.* 23. 1626. — [3] *B.* 25. 2381.
[4] *B.* 27. 2692. — [5] *Ann. Suppl.* 6. 221. — [6] *B.* 12. 2039.
[7] *Ann.* 247. 291.

Als Säure dient bei Reduktionen mit Zinn gewöhnlich Salzsäure; selten Bromwasserstoffsäure, weil sie nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff durch Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt werden können, auf diese Art das Ausgangsmaterial leicht wieder vom reduzierenden Agens zu befreien ist. Das Verfahren rührt von BEILSTEIN[1] her. Aufser in wässeriger arbeitet man auch in alkoholischer Lösung.

Die völlige Wiederentfernung des Zinns aus der Lösung bereitet allerdings einige Schwierigkeiten. Denn aus den stark sauren Lösungen wird selbst in bedeutender Verdünnung das Zinn durch Schwefelwasserstoff nur sehr unvollkommen gefällt. Da weiter das in der Kälte ausfallende Schwefelzinn sich kaum abfiltrieren läfst, ist, wenn irgend möglich, die Fällung in stark erwärmten Flüssigkeiten vorzunehmen. Das Filtrat dampft man meist zur Verjagung der freien Salzsäure ab, was anfangs recht gut auf freiem Feuer geschehen kann. Auf erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff in dasselbe, nachdem man es mit Wasser verdünnt hat, fällt dann wieder Schwefelzinn. Das Filtrat hiervon wird wiederum eingedampft und nochmals auf seinen Zinngehalt geprüft, worauf wenn nötig, eine nochmalige Fällung vorgenommen wird. Beim Eindampfen pflegt öfters das salzsaure Salz der betreffenden Base herauszukrystallisieren, weil diese Salze häufig in den stark salzsauren Mutterlaugen so gut wie unlöslich sind.

Zu beachten ist, dafs nicht alle Reduktionsprodukte die Behandlung mit Schwefelwasserstoff vertragen, denn es ist manchesmal beobachtet worden, dafs beim Entzinnen der Lösungen auf diesem Wege schwefelhaltige Substanzen entstehen. So fand O. FISCHER,[2] dafs das Reduktionsprodukt von p-Nitrobenzylacetat beim Entzinnen mit Schwefelwasserstoff in p-Diamidodibenzylsulfid übergeht, und beobachtete mit G. FISCHER[3] zusammen, dafs auch p-Amidobenzylalkohol selbst infolge dieser Behandlung Diamidodibenzylsulfid liefert

$$2\,C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2.OH} + H_2S = \begin{matrix} C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2} \\ C_6H_4<^{CH_2}_{NH_2} \end{matrix}>S + 2\,H_2O.$$

(Dagegen erhält man den p-Amidobenzylalkohol durch Reduktion der Nitrogruppe in neutraler oder alkalischer Lösung[4] wie durch Zinkstaub, Chlorcalcium und Wasser oder Eisenvitriol und Natronlauge, was mitzuteilen nicht unterlassen sei.)

Auch das Chlorzinndoppelsalz der Amidophtalsäure $C_6H_3.NH_2.COOH.COOH.(1:2:3)$ verträgt die Behandlung mit Schwefelwasserstoff nicht; zerlegt man es nämlich auf diesem Wege, so erhält man beim Eindunsten der Lösung statt der salzsauren Amidophtalsäure[5] salzsaure m-Amidobenzoësäure

$$C_6H_3.NO_2.(COOH)_2 + 3\,H_2 = C_6H_4.NH_2.COOH + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Es tritt also Verlust einer Karboxylgruppe ein. WURSTER[6] beobachtete ähnliches bei der Dinitrobenzoësäure. Denn als er sie reduzierte und auf diesem Wege die Lösung entzinnte, bekam er sogleich Phenylendiamin.

---

[1] *Ann* 130. 243. — [2] *B.* 28. 879.
[3] *B.* 28. 1337. — [4] *D. R.-P.* 83544.
[5] *Ann.* 208. 245. — [6] *B.* 7. 149.

Wasserunlösliche Basen kann man aus der Lösung auch so gewinnen, dafs man die Lösung mit Natronlauge übersättigt, worauf die Base ausfällt, die von den anhängenden Verunreinigungen durch Umkrystallisieren befreit wird.[1] Hierbei ist es nicht nötig Zinn und Salzsäure vorher zu entfernen, da das ausfallende Zinnhydroxyd sich in überschüssiger Natronlauge löst, und die Säure ja abgestumpft wird. Mit Wasserdämpfen flüchtige Basen bläfst man am besten, nachdem das Reduktionsgemisch alkalisch gemacht ist, mit Wasserdampf ab.

Verträgt eine Base nach dem Entzinnen das Eindampfen in Gegenwart der starken Salzsäure nicht und ist auch gegen freies Alkali empfindlich, so mufs man sie etwa durch Natriumkarbonat zu fällen, oder durch Ausschütteln[2] der mit diesem zur Vermeidung ätzenden Alkalis alkalisch gemachten Lösung zu gewinnen suchen.

Auch krystallisieren in manchen Fällen die entstandenen Basen mit dem Zinnchlorür als salzsaure Doppelsalze aus, worauf nur diese weiter zu verarbeiten sind. Hierbei beobachtete Vis[3] einmal auch den Zusammentritt des Nitrokörpers mit dem Zinnchlorür zu einer Doppelverbindung. Als er nämlich o-Oxäthylnitrochinolin mit Zinn und Salzsäure reduzierte, schied sich neben den gelben Nadeln des Zinndoppelsalzes der salzsauren Amidoverbindung das rote Zinndoppelsalz der Nitroverbindung aus, wenn nicht die Möglichkeit der Entstehung des letzteren durch Verwendung eines grofsen Überschufses an Reduktionsmittel überhaupt vermieden wurde.

Weiter kommt es vor, dafs nach der Reduktion aus der stark sauren Lösung auch die salzsauren Salze der Basen direkt und nicht als Chlorzinndoppelsalze ankrystallisieren, was ihre Gewinnung dann zu einer sehr bequemen macht. So erhält man nach Seidel[4] salzsaures Amidonaphtol am besten folgender Art: 1 kg Benzolsulfosäureazonaphtolkalium

$$C_6H_4 \begin{cases} N{=}N-C_{10}H_6.OK \\ SO_3K \end{cases}$$

(unter dem Namen Orange I als Farbstoff im Handel) wird in 5 Liter Wasser eingerührt und durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht. Diese siedend heifse Lösung wird auf einmal in eine warme Lösung der gerade genügenden Menge Zinnchlorür in 5 Liter konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 eingegossen. Nach der augenblicklich erfolgten Reduktion läfst man noch 2 Liter kalte konzentrierte Salzsäure einfliefsen. Hierdurch scheidet sich fast alles salzsaure Amidonaphtol absolut frei von Zinn und Sulfanilsäure aus. Diese letztere bildet nämlich mit Salzsäure ein leicht lösliches Salz. Sobald die Flüssigkeit auf 40—50° abgekühlt ist, filtriert man und wäscht noch mit verdünnter Salzsäure aus. Ausbeute 360 g.

Viele Lösungen der reduzierten Körper zeigen nach dem Entfernen des letzten Anteiles Zinn durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen die unangenehme Eigenschaft, sich dunkel zu färben. Da dieses meist auf eine Oxydation durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist, so mufs man sie, um das zu verhindern, entweder in einem mit Bunsenschem Ventil versehenen Kolben eindampfen, oder während des Eindampfens für reduzierende Mittel sorgen,

---

[1] *B.* 15. 1920 und *B.* 20. 1878. — [2] *B.* 25. 860.
[3] *J. pr. Ch.* 2. 45. 541. — [4] *B.* 25. 423 u. 976.

etwa Schwefelwasserstoff durchleiten, oder schweflige Säure resp. hydroschwefligsaures Natrium zusetzen; auch giebt man wohl wieder einen Tropfen Zinnchlorürlösung zu.[1]

Ist das salzsaure Salz beständig, aber die freie Base sehr empfindlich, so verfährt man auch etwa in der Art, wie es PUKALL[2] mit dem Orthoamidodiäthylresorcin gethan. Zur Abscheidung dieser in feuchtem Zustande äufserst leicht veränderlichen freien Base sättigte er die Lösung ihres reinen salzsauren Salzes mit Schwefelwasserstoff und fällte sie alsdann mit Kalkwasser oder Natriumkarbonat. Die abgeschiedenen Krystallblättchen wurden mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und an einem vor Luftzug geschützten Orte getrocknet; dieses letztere geschähe wohl besser in einer indifferenten Atmosphäre.

Eine ganz andere Art, um von der entzinnten Lösung aus zu einer Lösung der freien Base zu kommen, ist die Ausfällung der Salzsäure aus der Flüssigkeit. Bei sehr geringen Quantitäten kann hierzu feuchtes Silberoxyd dienen. (Es sei übrigens bemerkt, dafs Chlorsilber in konzentrierter Salzsäure leicht löslich ist.) Für gröfsere Quantitäten kommen wohl nur Bleioxydhydrat oder Kupferoxydul bezw. Kupferoxydulhydrat in Betracht. Die Darstellung eines geeigneten Bleioxydhydrats erwähnten wir Seite 456. Die Anwendung des Kupferoxyduls ist von HLASIWETZ und HABERMANN[3] empfohlen worden.

Solches Kupferoxydul stellt man wohl am bequemsten nach MITSCHERLICH[4] dar, indem man eine wässerige Lösung von 1 Teil Kupfersulfat und 1 Teil Traubenzucker mit so viel Ätznatron versetzt, dafs sich das gefällte Kupferoxydhydrat wieder löst, worauf man die Flüssigkeit erwärmt. Das Oxydul fällt frei von Hydrat als luftbeständiges Pulver aus. Derartiges Kupferoxydul ist aber, selbst wenn es unter Wasser aufbewahrt wird, nach 2 Monaten für den vorliegenden Zweck bereits ganz unbrauchbar, wie Verfasser sich zu überzeugen Gelegenheit hatte. Will man das vielleicht noch wirksamere Kupferoxydulhydrat benutzen, so fällt man nach BAEYER[5] eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure mittels überschüssiger Natronlauge und wäscht das Oxydulhydrat durch Dekantation aus.

Sie brachten die im Verlaufe ihrer Arbeit über die Zersetzung von Eiweifsstoffen durch Salzsäure erhaltene und auf 50° erwärmte Flüssigkeit in eine Flasche und trugen unter Umschütteln den Kupferoxydulschlamm so lange ein, bis sich ein Überschufs desselben durch die rötliche Farbe des beim Schütteln entstehenden Schaumes zu erkennen gab. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist vom gelösten Kupfer lichtblau gefärbt, also noch keineswegs absolut salzsäurefrei. Man filtriert, wäscht, fällt die geringe Menge des gelösten Kupfers mit Schwefelwasserstoff, dampft etwas ein und entfernt den Rest der Salzsäure schliefslich durch Silberoxyd.

Völlig abweichend von den vorangehenden Methoden verfuhr HÜBNER.[6] 10 g Benzorthonitroanilid wurden von ihm mit der nötigen Menge feingekörnten Zinns (1 Mol. Anilid auf 3 Atome Zinn) gemischt, das Gemisch mit

---

[1] *B.* 20. 1148. — [2] *B.* 20. 1148. — [3] *Ann.* 169. 155.
[4] *J. pr. Ch.* 1. 19. 450. — [5] *B.* 18. 2270. — [6] *Ann.* 208. 304.

starker roher Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt und in einem Kolben so lange schwach erhitzt, bis das Anilid ganz in Lösung gegangen war. Da auch Zinnchlorür mit Salzsäure unter diesen Verhältnissen reduzierend wirkt, so bleibt meist etwas Zinn ungelöst, von dem man die Flüssigkeit abgiefst. Ihren eingetrockneten Rückstand rührte er mit etwas gesättigter Ammoniaklösung an und erwärmte ihn mit schwefelhaltigem Schwefelammon, welches das Schwefelzinn löst. Er verwendete anfangs sehr wenig von letzterem und fügte dann noch so lange kleine Mengen desselben hinzu, bis sich die feste Masse nicht mehr zu vermindern schien. Ungelöst bleibt nur das Reduktionsprodukt, das man abfiltriert und gut mit Wasser wäscht. Die Methode kann also nur für in Wasser unlösliche Reduktionsprodukte in Betracht kommen. Wir finden sie einige Seiten weiter z. B. auch bei der Darstellung des schwierig zu erhaltenden Orthodiamidodibenzylanilins verwendet.

Wie das Zink liefert auch das Zinn in Gegenwart von Salzsäure öfters chlorhaltige Reduktionsprodukte. Fittig[1] teilt z. B. mit, dafs bei der Reduktion von Parabromnitrobenzol auf diesem Wege sich neben Bromanilin regelmäfsig Chlorbromanilin bildet, und Kock[2] erhielt aus 70 g Nitrobenzol bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 29 g Anilin und 17,5 g reines Parachloranilin. Zeigt sich dieser Übelstand, so wird man auf Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel verzichten.

Man arbeitet mit Zinn und Salzsäure für Reduktionszwecke im allgemeinen in der Art, wie wir es soeben bei Hübners Verfahren zur Reduktion von Benznitranilid angegeben haben. Auch kann man auf diesem Wege Wasserstoffadditionen an ringförmigen Körpern erzielen.

Zur Darstellung von Tetrahydroparaoxychinolin[3] erwärmt man z. B. eine Mischung von 400 g Zinn und 800 g Salzsäure mit 100 g Paraoxychinolin während 12 Stunden auf 100—105°, verdünnt mit viel Wasser und entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die Filtrate vom Schwefelzinn werden konzentriert und lassen nach genauer Neutralisation mit Natriumkarbonat das Tetrahydrooxychinolin als weifses Pulver fallen.

Für die kräftige Wirksamkeit des Gemisches sei weiter angeführt, dafs Gabriel und Deutsch[4] das Diphenyldisulfochlorid $C_{12}H_8.(SO_2Cl)_2$ mit ihm zu Diphenyldisulfhydrat $C_{12}H_8.(SH)_2$ reduzierten. Hess[5] reduzierte so gleichzeitig eine Nitro- und eine Sulfochloridgruppe, indem ihm das o-Nitroparatoluolsulfochlorid Amidotoluolsulfhydrat

$$NO_2.C_6H_3.CH_3.SO_3Cl + 14H = NH_2.C_6H_3.CH_3.SH + HCl + 5H_2O$$

lieferte, das, selbst ein Öl, in Form seines Chlorhydrats gut krystallisierte.

Über die Schwierigkeiten, welche die durch Einwirkung von Ammoniak und substituiertem Ammoniak auf p-Nitrobenzylchlorid entstehenden Nitrobenzylderivate der Reduktion entgegenstellen, haben wir näheres bei der Reduktion mit Eisen und Salzsäure mitgeteilt und zugleich erwähnt, dafs die Verhältnisse bei dem aus p-Nitrobenzylchlorid und Benzidin entstehenden Dinitrodibenzylbenzidin

---

[1] *B.* 8. 15. — [2] *B.* 20. 1569. — [3] *D. R.-P.* 42871.
[4] *B.* 13. 390. — [5] *B.* 14. 489.

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH.C_7H_6.NO_2 \\ | \\ C_6H_4.NH.C_7H_6.NO_2 \end{array}$$

ganz anders liegen.

Denn die aus 18,4 kg Benzidin und 34 kg p-Nitrobenzylchlorid erhaltene Menge von ihm läfst sich durch 35 kg Zinn und 155 kg Salzsäure ohne weiteres zum Diamidodibenzylbenzidin[1]

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH.C_7H_6.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH.C_7H_6.NH_2 \end{array}$$

reduzieren (siehe auch beim Zinnchlorür die Darstellung des Diamidodibenzylanilin sowie Seite 1071).

Auch sei eine Reduktion in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure angeführt. v. Miller und Rohde[2] reduzierten nämlich 25 g Paranitrohydrozimmtsäure, indem sie sie mit 165 g Bromwasserstoff (spez. Gew. 1,49) und 45 g Zinn bei gelinder Temperatur behandelten.

Aufser in wässeriger reduziert man mit Zinn und Salzsäure also in alkoholischer Lösung. Friedländer und Weinberg[3] behandelten zur Darstellung des Orthoamidozimmtsäureesters den Nitroester in alkoholischer Lösung heifs mit Zinn und Salzsäure, bis nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion auf Wasserzusatz keine Trübung mehr entstand. Nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff fällt auf Zusatz von essigsaurem Natrium (siehe Seite 134) der Amidoester in hellgelben Nadeln. Die Reaktion verläuft bei Anwendung von 10—20 g quantitativ.

Fritsche[4] hatte versucht, die p-Nitrophenoxylessigsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix} NO_2 \\ O-CH_2-COOH \end{matrix}$$

mit Zinnchlorür zu reduzieren, vermochte aber die Amidosäure nicht zu isolieren, worauf er sie für sehr unbeständig und in Wasser unlöslich erklärte. Kym[5] erhielt sie dagegen mittels Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol in quantitativer Ausbeute. Dazu löste er 10 g der Nitrosäure in Alkohol und versetzte mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure. Damit die Säure aus der verdünnten alkoholischen Lösung nicht auskrystallisiert, wird auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach zwei Stunden fiel auf Wasserzusatz nichts mehr aus, war also keine Nitrosäure mehr vorhanden, worauf entzinnt wurde. Aus dem Filtrat vom Schwefelzinn krystallisierte sodann nach dem Einengen die Amidophenoxylessigsäure aus.

Die Reduktion des Dinitrozimmtsäureesters führten Friedländer und Mahly[6] wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung in Gegenwart von Äther aus. Alkalische Reduktionsmittel sind ausgeschlossen, und bei Anwendung saurer wird ein Teil des Stickstoffes leicht als Ammoniak unter

---

[1] *D. R.-P.* 53282. — [2] *B.* 23. 1891. — [3] *B.* 15. 1422.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 20. 294. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 55. 118. — [6] *B.* 16. 852.

Bildung leicht löslicher Oxysäuren abgespalten. Um jede heftige Reaktion zu vermeiden, wurde deshalb Dinitrozimmtsäureester in Portionen von 10 bis 20 g in Äther gelöst, mit konzentrierter Salzsäure und überschüssigem granulierten Zinn versetzt und in der Kälte 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach vollendeter Reaktion ward die hellgelbe Lösung mit Wasser verdünnt, vom Äther und Zinn (durch H_2S) befreit und, nach vorherigem Abstumpfen der Salzsäure durch Soda, konzentriert. Schliefslich wurde durch Extraktion der mit Salzsäure zur Trockne gedampften Lösung mit Alkohol die Diamidohydrozimmtsäure gewonnen.

Während in der aromatischen Reihe so ziemlich jede Nitrogruppe durch Zinn und Salzsäure in eine Amidogruppe übergeführt wird, scheint diese Regel in der aliphatischen Reihe nur zu gelten, solange sich an einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Nitrogruppe befindet.

Victor Meyer und Locher[1] haben nämlich gefunden, dafs Dinitropropan beim Behandeln mit Zinn und verdünnter Salzsäure Aceton und Hydroxylamin liefert. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C(NO_2)_2 + H_8 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CO + 2NH_3O + H_2O,$$

und Äthylnitrolsäure lieferte unter diesen Bedingungen (aber nicht mit Natriumamalgam) Hydroxylamin und Essigsäure

$$CH_3{-}C{<}\begin{matrix}N.OH\\NO_2\end{matrix} + H_4 + H_2O = CH_3{-}C{<}\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + 2NH_3O.$$

Auch Kachler[2] erhielt bei der Reduktion der Dinitroheptylsäure mit Zinn und Salzsäure Methylisopropylketon, Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure.

$$\underset{\text{Dinitrosäure.}}{C_6H_{10}N_2O_6} + 5H_2 = \underset{\text{Keton.}}{C_5H_{10}O} + NH_3 + NH_3O + CO_2 + 2H_2O.$$

Zinnchlorür.

Man reduziert mit Zinnchlorür für sich, sowie in salzsaurer Lösung, selten wird Essigsäure angewandt. Auch arbeitet man in Gegenwart von Alkohol, und weiter kommen alkalische aus Zinnchlorür bereitete Lösungen als Reduktionsmittel in Betracht.

Mit Rücksicht auf die nicht immer tadellose Beschaffenheit des Zinnchlorürs des Handels wird empfohlen, sich dessen Lösung selbst zu bereiten, und zwar 200 g Zinn in 1 Liter konzentrierter Salzsäure zu lösen und der Flüssigkeit einige Kubikzentimeter konzentrierter Schwefelsäure zuzufügen. Nach Grandmougin und Michel[3] ist es gut, zum Auflösen des Zinns nicht

---

[1] *B.* 8. 215 siehe auch *B.* 29. 87. — [2] *Ann.* 191. 164.
[3] *B.* 25. 981.

die ganze Salzsäuremenge auf einmal zu nehmen, sondern zuerst nur $^1/_3$ Liter; wenn sich dann die Auflösung des Metalls verlangsamt, wird wieder $^1/_3$ Liter zugegeben und so fort. Zum Schluſs ist der Zusatz einiger Tropfen Platinchlorid (Kupferchlorid) vorteilhaft.

Häufig empfiehlt es sich, der sauren Zinnchlorürlösung etwas metallisches Zinn zuzusetzen.

a) Zinnchlorür für sich allein.

Amidoazobenzol kann durch manche Reduktionsmittel in seine Bestandteile gespalten werden, aber die nachherige Trennung der Chlorhydrate des Anilins und p-Phenylendiamins war zu umständlich, als daſs dieser zur technischen Darstellung des letzteren an sich sehr geeignete Weg hätte benutzt werden können. Doch gelang WITT[1] schlieſslich die Durchführung des Verfahrens auf Grundlage der bis dahin unbekannten Thatsache, daſs Amidoazobenzol in alkoholischer Lösung durch Zinnchlorür auch ohne Zusatz von Salzsäure glatt reduziert wird. Das gebildete Paraphenylendiamin entzieht den anderen Chloriden diejenige Menge Salzsäure, deren es zur Bildung eines normalen Chlorhydrats bedarf, und scheidet sich quantitativ in Form feiner Blättchen aus der alkoholischen Flüssigkeit aus, welche dadurch zu einem dicken Krystallbrei gesteht. In der von den Krystallen getrennten alkoholischen Mutterlauge ist die Gesamtmenge des gebildeten Anilins in Form einer leichtlöslichen Zinnverbindung enthalten. Das abfiltrierte p-Phenylendiaminchlorhydrat wird mit wenig Alkohol nachgewaschen, und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert.

JACOBSON[2] hatte gefunden, daſs bei der Reduktion von Azophenoläthern mit Zinnchlorür und Salzsäure auſser der Reduktion Umlagerungen eintreten; so liefert das p-Äthoxyazobenzol

$$—N{=}N— \qquad —O—C_2H_5$$

vier basische Reduktionsprodukte, nämlich 1) 2-Amido-5-äthoxydiphenylamin

$$—NH— \qquad O—C_2H_5 \qquad NH_2—$$

2) 4-Amido-4'-äthoxydiphenylamin

$$NH_2— \qquad —NH— \qquad —O—C_2H_5$$

3) Anilin, 4) p-Phenetidin. Später gelang JACOBSON und TURNBULL[3] aber

---

[1] *D. R.-P.* 80323. — [2] *Ann.* 287. 100.
[3] *B.* 31. 894.

die glatte Reduktion von Azophenoläthern wie Benzalazophenetol im Anschlufs an die Arbeit von Witt[1] so, dafs sie zu einer Suspension von 5 g des Azophenoläthers in 10 ccm Alkohol 9 g krystallisiertes Zinnchlorür auf einmal hinzusetzten. Das sich von selbst erwärmende Gemisch wurde wiederholt durchgeschüttelt und dann, wenn von selbst keine Erwärmung mehr eintrat, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war, endlich noch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Man liefs dann abkühlen, fügte 40 ccm 12prozentiger Salzsäure hinzu und liefs 2 Stunden stehen.

b) In Gegenwart von wässriger Salzsäure.

Während die Darstellung des Phenylhydroxylamins fast nur in neutralen Lösungen (siehe Seite 1037 aber auch Seite 1071) ausführbar ist, gelang es Victor Meyer, Nitromethan mit Zinnchlorür in saurer wässeriger Lösung zu Methylhydroxylamin zu reduzieren. Wir führen dieses Ergebnis als erstes an, weil es zeigt, dafs diese Reduktionsmethode auch bei sehr empfindlichen Reaktionen ernstester Beachtung wert ist, wenn auch ihr Wert in Gegenwart von Alkohol noch mehr zur Geltung kommt. Er[2] überzeugte sich durch Vorversuche, dafs er nur ein Molekül Zinnchlorür zur Wirkung bringen durfte, und dafür zu sorgen hatte, dafs niemals das Zinnchlorür, sondern stets der Nitrokörper im Überschufs vorhanden war, wenn überhaupt Methylhydroxylamin entstehen sollte

$$CH_3{-}NO_2 + H_4 = H_2O + CH_3{-}N{<}^{H}_{OH}.$$

Um zu einem reinen Produkt zu gelangen, ist es weiter erforderlich, mit reinem Zinnchlorür zu arbeiten, und die Durchführung der Operation so schnell als möglich erfolgen zu lassen. Dazu werden je 1 Mol. Nitromethan und 1 Mol. Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure gelöst, und letztere Lösung wird unter fortdauerndem Umschütteln zu der Lösung des Nitrokörpers fliessen gelassen. Die Erwärmung ist eine starke, und reguliert man die Reaktion zweckmäfsig so, dafs die Flüssigkeit niemals ins Sieden kommt. Sie enthält nunmehr das Methylhydroxylamin mit seinen Kupferlösung reduzierenden Eigenschaften, durch die seine Gegenwart so leicht zu erkennen ist.

Überhaupt gehen viele Reaktionen weit glatter als mit Zinn und Salzsäure mit saurer Zinnchlorürlösung vor sich. Diese Beobachtung rührt von Spiegelberg[3] her. Er verfuhr bei seinen Arbeiten so, dafs zur klaren sauren Zinnchlorürlösung, die etwa 150 g Zinn im Liter enthält, die zu reduzierende Nitroverbindung gesetzt wurde. In der Regel tritt schon, ohne dafs Erwärmen nötig, beim Umschütteln die Reaktion ein, die bei Anwendung einigermafsen bedeutender Quantitäten bis zum Aufkochen und Überschäumen der Mischung sich steigern kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion vor sich geht, veranlafste

---

[1] *B.* 27. 2352. — [2] *B.* 24. 3531.
[3] *B.* 11. 35.

LIMPRICHT zu versuchen, ob sie sich nicht zur quantitativen Bestimmung der NO_2-Gruppe in den organischen Verbindungen verwenden lasse. Die Umwandlung erfolgt im Sinne der Gleichung

$$—NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = —NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O,$$

und wirklich läfst sich aus der nicht verbrauchten überschüssig zugesetzten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch Titrieren leicht und scharf zu bestimmen ist, der Gehalt an NO_2 in der Nitroverbindung berechnen. Mit flüchtigen Nitrokörpern arbeitet man im Einschlufsrohr bei Wasserbadtemperatur.[1]

Die Beendigung der Einwirkung berechneter Mengen Zinnchlorür erkennt man daran, dafs seine Anwesenheit durch Quecksilberchlorid nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Im allgemeinen hat die Erfahrung gelehrt, dafs ein Verhältnis von 40 g Zinnsalz in 100 ccm reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,17) mit das beste für die Reduktionsflüssigkeit ist, von dem im Spezialfall aber auch abgewichen wird. So giebt KERN[2] in einem auffallenderweise versagten Reichspatent folgende Vorschrift für die Reduktion des Perchlormerkaptans CCl_3SCl zu Thiophosgen $CSCl_2$: 20 Teile Perchlormerkaptan werden mit einer Lösung von 27 Teilen krystallisiertem Zinnsalz in 10 Teilen Salzsäure und 7 Teilen Wasser 12 Stunden unter Luftabschlufs bei 30—35° unter kräftigem Umrühren digeriert und das entstandene $CSCl_2$ wird hernach abgehoben oder direkt abdestilliert. Wer, wie Verfasser, einmal Thiophosgen nach den Angaben von RATHKE[3] durch Reduktion von Perchlormerkaptan mit pulverförmigem Silber — alle andern von ihm versuchten Mittel erwiesen sich als noch weniger brauchbar — dargestellt hat, wird, obgleich das Patent nicht erteilt wurde, den Fortschritt ermessen können, den die Kunst des Reduzierens in den dazwischen liegenden 18 Jahren gemacht hatte.

Zinnchlorür ist auch eines der wenigen Mittel, mit deren Hilfe man nitrobenzylierte Basen (siehe Seite 1062) zu fafsbaren Produkten zu reduzieren vermag; so erhielten LELLMANN und MAYER[4] nach vielen vergeblichen Versuchen Orthodiamidodibenzylanilin $C_6H_5N(CH_2.C_6H_4.NH_2)_2$, als sie 3 g sehr fein verriebenes Dinitrodibenzylanilin und 15 g Zinnchlorür in ein Kölbchen gaben und unter Kühlung mit Eiswasser Eisessig und schliefslich allmählich 50 g konzentrierte Salzsäure zugaben. Von Eisessig und Salzsäure verwendeten sie ungefähr gleiche Volumina. Unter wiederholtem Umschütteln und fortgesetztem Kühlen, da eine plötzliche Reaktion vermieden werden mufs, geht die Umsetzung langsam vor sich, und ist beendet, wenn sich keine gelben Partikelchen des Nitrokörpers zwischen dem entstandenen krystallisierten Zinndoppelsalz mehr zeigen, was mehrere Stunden Zeit erfordert. Zur Isolierung der Base behandelten sie das Zinndoppelsalz mit überschüssigem Schwefelammonium, und krystallisierten das Zurückbleibende aus Benzol um.

In folgender Art verwendeten es BRUNNER und WITT.[5] Orthodinitro-

---

[1] *B.* 11. 40. — [2] *P. A.* 5430.
[3] *Ann.* 167. 204. — [4] *B.* 25. 3584.
[5] *B.* 20. 1025.

diamidodiphenyl wurde mit der zur Reduktion nötigen Menge desselben verrieben, Salzsäure zugesetzt, und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis aus einer Probe beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausfiel. Das gebildete Zinnchlorid wurde hierauf durch Zusatz von Zinn und weiteres Erwärmen wieder reduziert, die Flüssigkeit stark verdünnt und durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Sie kamen so zum salzsauren Salz des Tetramidodiphenyls.

c) In Gegenwart von alkoholischer Salzsäure.

Da Zinnchlorür in Alkohol leicht löslich, löst man es auch in alkoholischer Salzsäure. Und eine alkoholische Lösung des Salzes erweist sich nach V. Meyer[1] in vielen Fällen als ein Reduktionsmittel, welches da noch glatte Reaktionen liefert, wo alle anderen Reduktionsmittel entweder wirkungslos bleiben oder unfaſsbare Produkte geben.

Willgerodt[2] reduzierte auf diese Art m-Dinitrobenzol zu s-m-Dinitroazoxybenzol

$$O_2N.H_4C_6.N - N.C_6H_4.NO_2.$$
$$\diagdown O \diagup$$

Claus[3] muſste Dinitrodibromcymol mit einer alkoholischen salzsauren Zinnchlorürlösung 14 Stunden kochen, bis die Reduktion beendet war.

Mit der Lösung ist man ebensogut wie mit Schwefelammonium im stande, von mehreren durch sie reduzierbaren Nitrogruppen eine, ohne daſs die anderen angegriffen werden, in die Amidogruppe überzuführen. Lauterbach[4] erwähnt schon, daſs bei der Reduktion der Binitronaphtolsulfosäure mit zinnchlorürhaltiger Salzsäure sich vorübergehend Nitroamidosäure bilde, ohne daſs er sie als solche abgeschieden hätte, und Nietzky[5] erhielt ebenfalls mit wässeriger Lösung aus dem nitranilsauren Kalium einen Körper, dem er die Konstitution eines Nitroamidotetroxybenzols $C_6(OH)_4NH_2NO_2$ zuteilt. Eine schrittweise Amidierung von mehrfach nitrierten aromatischen Substanzen von allgemeiner Brauchbarkeit ist aber nur mittels alkoholischer Lösungen zu erreichen. Anschütz[6] verdanken wir die Ausarbeitung dieser Methode. Läſst man z. B. unter guter Kühlung und lebhaftem Schütteln zu einer alkoholischen Lösung von m-Dinitrobenzol die Auflösung der berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol langsam zutropfen, so erhält man eine Reaktionsflüssigkeit, aus der sich ohne Schwierigkeit Nitranilin darstellen läſst; ebenso verhält sich o-p-Dinitrotoluol, welches o-Amido-p-nitrotoluol liefert. Das o-Nitro-p-amidotoluol, welches sich ausschlieſslich bei der Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte bildet, war in dem mit Zinnchlorür erhaltenen Reduktionsprodukt nicht auf-

---

[1] *Ann.* 264. 131. — [2] *B.* 25. 608.
[3] *J. pr. Ch.* 151. 565. — [4] *B.* 14. 2029.
[5] *B.* 16. 2094. — [6] *B.* 19. 2161.

zufinden. Es ergiebt sich also die interessante Thatsache, dafs durch Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure gerade diejenige Nitrogruppe dieser Substanz reduziert wird, die das alkoholische Schwefelammonium verschont.

CLAUS,[1] der etwa gleichzeitig mit V. MEYER die besondere Brauchbarkeit der alkoholischen Zinnchlorürlösungen erkannte, empfiehlt so zu verfahren, dafs man z. B. Dinitrochlorbenzol in absolutem Alkohol löst, konzentrierte Salzsäure zufügt, und dann nach und nach die Flüssigkeit zu der zur Reduktion einer Nitrogruppe nötigen Menge von Zinnchlorür zufliefsen läfst.

d) Alkalische Zinnlösungen.

Auch in alkalischen Lösungen wird das Zinnoxydul viel zu Reduktionen verwendet. Als erste haben diese Methode BÖTTGER und PETERSEN[2] empfohlen. Die von ihnen für die Reduktion des Dinitroanthrachinons verwandte alkalische Auflösung erhielten sie durch Eintragen von fein pulverisiertem Zinnchlorür unter starkem Umrühren in ziemlich konzentrierte Ätzkali- oder Ätznatronlösung bis zur eintretenden Fällung von Zinnoxydulhydrat und darauf folgende Filtration. Mit dieser Lösung kochten sie die Nitroverbindung längere Zeit.

Von grofser Wichtigkeit wurde das Verfahren, seit WITT[3] darauf eine Methode begründet hat, welche die Darstellung von Azokörpern bezweckt. Während für die Bereitung hydroxylierter und amidierter Azoverbindungen die bequemen und quantitativ verlaufenden Methoden von GRIESS bereits bekannt waren, war man für die Darstellung anderer Azoverbindungen fast ausschliefslich auf die Reduktion der entsprechenden Nitrokörper angewiesen. Die ZININsche Methode mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge führt nur in vereinzelten Fällen zum Ziele. Die Reduktion mit Natrium war nur bei in Alkohol löslichen Nitroverbindungen verwendbar. Natriumamalgam wäre besser brauchbar gewesen, wenn es nicht so schwer gehalten hätte, den Endpunkt der Reaktion zu treffen. Auch wurden bereits Zinkstaub und Natronlauge oder Zinkstaub und Calciumchloridlösung verwandt, aber die Trennung des Azokörpers aus der breiförmigen Reaktionsmasse war umständlich, weil sie nur durch wiederholte Extraktion mit Alkohol möglich ist. Ebenso war die WESELSKYsche Methode: Schmelzen der Nitrophenole mit Kalihydrat nur für eine beschränkte Anzahl Körper verwendbar.

WITT benutzte nun Zinnoxydulkali[4] als Reduktionsmittel. Eine der umzuwandelnden Menge des Nitrokörpers äquivalente Menge Zinnchlorür wird abgewogen, in Wasser gelöst und in überschüssige kalte Kalilauge eingetragen. Die entstehende wasserhelle Lösung läfst man alsdann bei der Temperatur des Wasserbades auf den Nitrokörper einwirken. Ist derselbe flüssig oder leicht schmelzbar, so genügt es, ihn mit dem Zinnoxydulkali zu schütteln. Ist er in Alkohol löslich, so kann man seine alkoholische Lösung

---

[1] *B.* 20. 1379. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 4. 327.
[3] *B.* 18. 2912.
[4] *Prometheus* 2. 640.

eintragen und bekommt alsdann durch die feine Verteilung, in der er sich abscheidet, eine ebenso energische wie rasche Reduktion. Handelt es sich endlich um Nitrosulfonsäuren, so mischt man die wässerige Lösung ihrer Salze mit dem Reduktionsmittel. Bei Nitrosulfonsäuren empfiehlt es sich ganz besonders mit den Kalium- und nicht mit den Natriumsalzen, also mit Zinnoxydulkali zu arbeiten, weil die Kaliumsalze der entstehenden Azosulfonsäuren meist schwerer löslich sind und besser krystallisieren als die Natriumsalze. Gewöhnlich krystallisiert der betreffende Azokörper beim Erkalten ohne weiteres aus. Sollte dies nicht der Fall sein, so fällt man das Zinn durch Einleiten von Kohlensäure, verdampft die Lösung zur Krystallisation und trennt eventuell schliefslich noch den Azokörper vom Kaliumkarbonat durch verdünnten Alkohol.

Friedländer[1] empfiehlt das Zinnoxydulnatron auch zur Reduktion der Diazokörper zu Kohlenwassersoffen. Die Methode von Griess: mit Alkohol zu kochen, versagt öfters, z. B. beim p-Diazoxylol, und die Fischersche Methode: Überführung in ein Hydrazin und Oxydation des letzteren mit Eisenchlorid,[2] liefert zwar meistens bessere Ausbeuten, ist aber umständlich. Friedländer vermeidet diese Übelstände, indem er die Reduktion der Diazoverbindungen in etwas anderer Weise unter Ausschlufs von Alkohol ausführt. Die meisten Diazoderivate lösen sich nämlich in überschüssiger Natronlauge in der Kälte ohne Zersetzung, die alkalische Lösung ist meist ebenso beständig wie die saure. Fügt man ihr aber ein alkalisches Reduktionsmittel zu, so beginnt schon in der Kälte eine lebhafte Stickstoffentwickelung, und an die Stelle der Diazogruppe tritt ein Wasserstoffatom. Man verfährt beim Anilin beispielsweise in folgender Art:

Anilin wird in Diazobenzolchlorid übergeführt und die schwach saure nicht zu verdünnte Lösung (1:10 bis 1:20) in überschüssige, mit Eis versetzte kalte Natronlauge eingetragen. Setzt man jetzt zu der klaren alkalischen Lösung eine Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge, so entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Stickstoff, und nach beendigter Zersetzung schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht Benzol. In derselben Weise erhält man aus α-Napthylamin direkt Naphtalin, aus Sulfanilsäure Benzolsulfosäure. Die Umsetzung dürfte vornehmlich bei Substanzen angebracht sein, deren Reduktionsprodukte in Natronlauge unlöslich sind, also sich gerade zur Überführung von Aminen in Kohlenwasserstoffe eignen.

Während wir die Methode von Schmidt und Gattermann[3] zur Überführung von Dinitroanthrachinon in Mononitrohydroxylaminanthrachinon beim Phenylhydrazin (siehe deshalb dort) finden, kamen sie zum Dihydroxylaminanthrachinon, indem sie sich eines gemäfsigt alkalischen Reduktionsverfahrens bedienten. Dazu wurden 20 g 1.5-Dinitroanthrachinon in feiner Verteilung, wie man sie z. B. durch Lösen des Dinitrokörpers in rauchender Schwefelsäure oder Salpetersäuremonohydrat und Eingiefsen in Wasser erhält, mit $^1/_2$ Liter

---

[1] *B.* 22. 587 — [2] *B.* 23. 2672.
[3] *B.* 29. 2935.

Wasser angeschlämmt und mit einer Lösung von 60 g Zinnchlorür in 200 g Wasser und 200 g Natronlauge von 34^0 Bé. versetzt, wobei unter geringer Temperaturerhöhung der Nitrokörper alsbald mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Sie verdünnten dann mit 1 Liter Wasser, filtrierten von einer geringen Menge unveränderten Nitrokörpers in eine Mischung von 1 Liter konzentrierter Salzsäure und 1 Liter Wasser hinein, wobei sich die Hydroxylaminverbindung als braunroter Niederschlag abscheidet. Derselbe wird abfiltriert, gewaschen, zur Entfernung des Wassers und eventueller Verunreinigungen (Isomere, u. s. w.) einmal mit kaltem Aceton extrahiert, dann in heifsem Pyridin gelöst, und diese Lösung mit wenig Methylalkohol versetzt, worauf sich beim Erkalten das 1.5-Dihydroxylaminanthrachinon,

NH.OH
CO
CO
NH.OH

in dunkelbraunroten Nadeln mit grünem Metallschimmer in vollkommen reinem Zustande abscheidet.

Folgende bisher wohl ganz vereinzelt gebliebene Beobachtung Rosers sei nun noch angeführt.

Dinitrodibenzil entsteht nach ihm[1] bei der Einwirkung einer alkalischen Zinnoxydullösung auf Paranitrobenzylchlorid. Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$2\,C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2Cl} + Sn(ONa)_2 + 4\,NaOH = \begin{matrix} CH_2.C_6H_4.NO_2 \\ | \\ CH_2.C_6H_4.NO_2 \end{matrix} + Sn(ONa)_4 + 2\,H_2O + 2\,NaCl.$$

Hier wirkt also die Zinnoxydullösung entchlorend, ohne die Nitrogruppen zu reduzieren. Man digeriert zur Ausführung der Reaktion z. B. 1 kg Paranitrobenzylchlorid mit einer Lösung von 1 kg Zinnchlorür in 5 kg konzentrierter Natronlauge 1 Stunde bei $80—90^0$ und filtriert das Dinitrodibenzil ab, das mit Wasser gewaschen, geprefst und getrocknet wird.

Dieser Beobachtung seien noch die folgenden angefügt. Wie Francis[2] fand, wird o-Dinitrodibenzylbenzidin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure bei $90—100^0$ nach der folgenden Gleichung zersetzt:

$$\begin{matrix} C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2 \\ | \\ C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2 \end{matrix} + 8\,H_2 = \begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix} + 2\,C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2} + 4\,H_2O.$$

Die gleiche Zersetzung tritt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure oder mit Zinnchlorür in warmer Lösung ein. Mit Zinkstaub und Eisessig bei 20^0 geht jedoch die Reduktion langsam vor sich, und beim Hinzufügen

---

[1] *D. R.-P.* 39381. — [2] *B.* 29. 1451.

von Wasser zu der Mischung scheidet sich eine schmutzigweiſse halbfeste Masse aus. Diese liefert beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus kochendem Chloroform eine kleine Menge an ziemlich reiner Amidoverbindung, also an Diamidodibenzylbenzidin (siehe dazu aber Seite 1063).

Nach Reverdin und Kaufmann[1] sind die Nitrogruppen im Nitro-α-naphtylkarbonat

O—CO—O

NO_2 NO_2

Reduktionsmitteln gegenüber so widerstandsfähig, daſs ihnen die Darstellung der entsprechenden Amidoderivate überhaupt nicht gelungen ist. Auch Schulhöfer und Meyer[2] fanden in der Nitroindazolkarbonsäure einen Körper, dessen Nitrogruppe sich gegen Reduktionsmittel, selbst gegen alkoholische Zinnchlorürlösung, völlig widerstandsfähig erwies.

Im Vorangehenden finden wir näheres über folgende Reduktionen:

[1] *B.* 28. 3050 siehe auch z. B. *Ann.* 175. 160.
[2] *Ann.* 264. 131.

Sulfonieren.

Die Einführung des Restes SO_3H kann bewirkt werden durch:

Schwefelsäure,
Bisulfate,
Polysulfate,
Pyrosulfate,
Sulfuryloxychlorid,
Intramolekulare Umlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze,
Schweflige Säure und Sulfite,
Äthionsäurechlorhydrin
sowie auf indirektem Wege.

Hinter die „Polysulfate" haben wir einen Abschnitt über die Gewinnung der Sulfosäuren aus den Reaktionsgemischen eingeschaltet.

Bedient man sich der Schwefelsäure als Sulfonierungsmittel, so wird sich neben ihrer sulfonierenden Wirkung häufig auch die ihr innewohnende Kraft, organische Substanzen zerstören zu können, geltend machen. Ähnliches gilt vom Sulfuryloxychlorid. Diesem Übelstande auf chemischer Grundlage entgegenzutreten, hat in neuester Zeit Lambert mit Erfolg versucht, indem er sie durch ihre Polysulfate zu ersetzen vorschlägt, und wo sich dieser Weg gangbar erweist, wird sich seine Benutzung wohl empfehlen.

Wir erfuhren Seite 574, dafs das von Baumann vorgeschlagene Kaliumpyrosulfat zur Gewinnung der Kaliumsalze von Schwefelsäureestern dient

$$\underbrace{KO{-}SO_2{-}OK{-}SO_3}_{\text{Kaliumpyrosulfat}} + \mathbf{C_6H_5{-}OK} = K_2SO_4 + \mathbf{C_6H_5{-}O{-}SO_3K},$$

weiterhin werden wir sehen, wie das von Lambert vorgeschlagene Monokalium- bezw. Mononatriumdisulfat zur Gewinnung von Sulfosäuren dient

$$\underbrace{KO{-}SO_2{-}OH{-}HO{-}SO_2{-}OH}_{\text{Monokaliumdisulfat}} + \mathbf{C_6H_6} = KO{-}SO_2{-}OH + H_2O + \mathbf{C_6H_5{-}SO_2{-}OH}.$$

In beiden Fällen wird also ein mit Kaliumsulfat lose verbundener Komplex auf organische Reste übertragen. Ist es da nicht vielleicht möglich, auch andere anorganische Salze mit geeigneten, verhältnismäfsig lose gebundenen Bestandteilen des Moleküls dazu heranzuziehen, diesen weniger fest gebundenen Teil auf organische Verbindungen zu übertragen?

Ist das zu sulfonierende Molekül an sich der Zerstörung durch die Schwefelsäure nicht ausgesetzt, sondern nur, solange es einen bestimmten Atomkomplex enthält, so wird man auf indirektem Wege zum Ziele zu kommen suchen müssen. So wird im französischen Brevet 272726 empfohlen, da es nicht gelingt, eine Sulfosäure des Metaoxybenzaldehyds, weil der Aldehyd von Schwefelsäure zersetzt wird, zu erhalten, so zu verfahren, dafs man von dem gegen Schwefelsäure beständigen Metaamidobenzaldehyd ausgeht. Man löst 20,1 kg von diesem in 500 Liter Wasser und setzt 40 kg Schwefelsäure von 66° B. zu, worauf man auf 0° abkühlt. Alsdann giebt man eine wässerige Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit zu, und erhitzt nach zwölfstündigem Stehen allmählich zum Sieden. Nach beendeter Stickstoffentwickelung neutralisiert man mit Kreide und filtriert vom Gips ab, wodurch man zu einer wässerigen Lösung von metaoxybenzaldehydsulfosaurem Calcium kommt. Hier wird also eine beständige Amidoverbindung sulfoniert, und hernach die Amidogruppe über die Diazoverbindung hinweg durch Hydroxyl ersetzt.

Eine ganz andere Art des indirekten Arbeitens, um zu Sulfosäuren zu gelangen, besteht in der Oxydation von Sulfhydraten und ähnlichem zu diesen Säuren. So kann man zufolge dem Deutschen Patent 70296 den gröfsten Teil der Polysulfosäuren des Naphtalins dadurch erhalten, dafs man Schwefelverbindungen der Naphtalinsulfosäuren mit Oxydationsmitteln behandelt. Ausführliches über das ganze Verfahren finden wir bei den Oxydationsmitteln Seite 865. Zu den Schwefelverbindungen kommt man leicht durch Behandeln von Diazoverbindungen mit Xanthogenaten. Da die Oxydation in der Lösung erfolgt, in der man die Schwefelverbindungen sich hat bilden lassen, ist das Verfahren durchaus bequem.

Es sei hier auch daran erinnert, dafs Sulfogruppen ähnlich wie Nitrogruppen in ihrer Nähe sitzende Halogenatome austauschsfähiger machen. So machen nach dem Deutschen Patent 72336 am Naphtalinkern sitzende Sulfogruppen neben ihnen vorhandene Chloratome, die sich in der α-Stellung befinden, leichter beweglich, und z. B. durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak bequem gegen den Amidrest austauschbar. Wie das Chlor verhält sich hierbei auch das Brom. Daher sind durch Einwirkung von Ammoniak auf α-chlornaphtalinsulfosaure Salze α-naphtylaminsulfosaure Salze dargestellt, wobei etwa folgender Art verfahren wurde. 100 kg $\alpha_1 \alpha_3$-chlor- oder bromnaphtalinsulfosaures Natrium wurden mit 300 Liter 25 prozentigem Ammoniak 7 Stunden auf 200—210° erhitzt. Aus der Reaktionsmasse läfst sich hierauf die gebildete Amidonaphtalinsulfosäure durch Ansäuern mit Salzsäure fällen.

Eine ganz andere Art der Einführung der Sulfogruppe beruht auf der Einwirkung der schwefligen Säure oder ihrer Salze auf nitrierte aromatische Körper, eine Methode, die seit dem Jahre 1851 bekannt ist. Sind mehrere Nitrogruppen im Ausgangsmaterial vorhanden, so wird wohl nur eine von ihnen durch den Sulforest ersetzt, und die weiteren bleiben bald unverändert, bald werden sie zur Amidogruppe reduziert, bald werden sie sogar ganz eliminiert und durch Hydroxyl ersetzt. Neben den Nitrogruppen vorhandene Chloratome überstehen oft, man möchte sagen auffälligerweise, den Umsetzungsprozefs, obgleich man erwarten könnte, dafs sie, durch die Nitrogruppen beweglich gemacht, vor diesen sich mit dem Sulfit umsetzen würden, wie sie es mit

Leichtigkeit thun, wenn sie aufsenständig sind, wofür wir hernach ebenfalls ein Beispiel finden.

Auch mittels der SANDMEYERschen Reaktion gelingt es, den Rest der schwefligen Säure an aromatische Atomkomplexe zu bringen. Das führt in diesem Falle zu Sulfinsäuren. Ihre Oxydation zu Sulfosäuren vollzieht sich aber so leicht, dafs die Methode überhaupt nur zum Zweck der Darstellung von Sulfosäuren ausgearbeitet worden ist.

Läfst man schweflige Säure und Formaldehyd auf Phenole und auch auf Amidoverbindungen gleichzeitig einwirken, so geht in das Ausgangsmaterial der Rest $—CH_2—SO_3H$ hinein. Man kommt dadurch zu Sulfosäuren, die sich vom Methan herleiten, womit diese Gruppe von aliphatischen Sulfosäuren, die allerdings aromatische Reste an sich tragen, nun auch leicht zugänglich geworden ist, wie wir sehen werden.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure gelangt zur Anwendung a) als konzentrierte Schwefelsäure, mit und ohne Zugabe poröser Körper, b) als rauchende Schwefelsäure, der man zur Verstärkung der Wirkung wohl auch noch Phosphorsäureanhydrid oder Kaliumbisulfat zufügt, c) als monohydratische Säure, zu der man auch Metaphosphorsäure setzt, d) im verdünnten Zustande.

a) Konzentrierte Schwefelsäure.

α) Unter Zusatz poröser Körper.

Die konzentrierte Schwefelsäure läfst man auf die zu sulfonierenden Körper in der Kälte oder in der Wärme wirken. Dazu ist zu bemerken, dafs man die Einwirkung durch Zugabe von Infusorienerde oder Tierkohle zum Gemisch aufserordentlich unterstützen ja öfters zu einer quantitativen machen kann.

Die zur Verwendung kommende Infusorienerde mufs vor dem Gebrauch geschlämmt, mit Säure ausgezogen, gewaschen und geglüht werden. Doch zeigen nicht alle Sorten gleiche Wirkung, namentlich was die Zeitdauer der Umsetzung zwischen dem aromatischen Ausgangsmaterial und der Schwefelsäure anbetrifft. Das Verfahren (siehe auch Seite 584) ist von WENDT[1] aufgefunden, und äufsert er sich darüber folgender Art.

Die Wirkung der Schwefelsäure auf Verbindungen der aromatischen Reihe wird dadurch sehr verstärkt, dafs man die Säure nicht direkt wirken, sondern dieselbe zuvor von Infusorienerde aufsaugen läfst bezw. die betreffenden drei Körper gemeinsam in den Sulfonierungsraum hineinrührt, wo dann die Umsetzung in ca. 24 Stunden sich vollzieht. Bedingung hierzu ist, dafs der aromatische Körper flüssig oder gelöst sein mufs, da nur in diesen Fällen die Wirkung der starken Oberflächenspannungen in den Kapillaren der Diatomeenpanzer, die eine wechselseitige Diffusion durch diese feinsten Röhrchen und Räume

[1] *D. R.-P.* 71556.

bewirken, zur Geltung kommen kann. Daſs hierbei eine eigenartige Wirkung der Kapillaren vorliegt, erhellt z. B. aus folgendem:

Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Volumina trocknen Benzols und Schwefelsäure von 66° B. gut durch und fügt danach so viel trockne geglühte Infusorienerde hinzu, daſs sich ein Brei bildet, der sich noch schütteln läſst, so ist nach 24 stündigem Stehen beinahe vollständige Sulfonierung eingetreten, und zwar entsteht allein Benzolmonosulfosäure. Ausschlieſslich dieselbe Säure bildet sich auch und zwar quantitativ, wenn man zu einem Gewichtsteil Benzol 6 Teile Schwefelsäure von 66° B. fügt und sonst wie oben angegeben verfährt, hierbei ist aber das Durchschütteln vor der Zugabe der Infusorienerde unnötig. (Siehe jedoch auch die neuere Darstellung der Benzolmonosulfosäure mittels Polysulfat.)

In ganz analoger Weise verläuft die Sulfonierung des Xylols. Löst man Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 6 Teilen Schwefelsäure von 66° B. und verfährt wie beim Benzol angegeben, so bildet sich auch hier quantitativ und ausschlieſslich eine Monosulfosäure. Wird Anthrachinon in 4—5 Teilen Schwefelsäure von 66° B. bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und sonst wie voranstehend verfahren, so bildet sich Anthrachinondisulfosäure. Beim Erwärmen bildet sich Monosulfosäure, aber in diesen beiden Fällen ist auch bei längerer Einwirkung keine vollständige Umsetzung zu erzielen.

Anilin giebt nach diesem Verfahren Monosulfosäure, ebenso α-Naphtylamin. Benzidin liefert neben der Sulfosäure auch Benzidinsulfon. Nach 4 Tagen pflegt Geruch nach schwefliger Säure aufzutreten, womit angezeigt wird, daſs der Höhepunkt der Sulfonierung überschritten ist.

An die Stelle der Infusorienerde kann auch Tierkohle[1] treten. Unter diesen Umständen gelingt es ebenfalls, aromatische Verbindungen, welche sich sonst nur unter Anwendung höherer Temperatur oder stärkerer Säuren sulfonieren lassen, bei gewöhnlicher Temperatur bezw. nur mäſsiger Temperaturerhöhung in Sulfosäuren überzuführen. Man löst z. B. 10 kg Naphtylamin in 50—60 kg gewöhnlicher Schwefelsäure, fügt dem Gemenge 2 kg gut ausgeglühte und gepulverte Tierkohle zu, und läſst ca. 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Sulfonierung ist nach Ablauf dieser Zeit beendet.

Das Verfahren scheint in wissenschaftlichen Laboratorien noch kaum Verbreitung gefunden zu haben, und werden hier noch die Sulfonierungen ohne die genannten beiden Zusätze ausgeführt. (Bemerkt sei, daſs aromatische Nitrokörper auf diesem Wege nicht sulfoniert, sondern glatt oxydiert werden, siehe Seite 923.)

β) Ohne Zusätze.

Daſs Schwefelsäure auch ohne die genannten Zusätze in der Kälte, wenn auch unvollkommener sulfonierend wirkt, zeigte Kekulé[2] bereits im Jahre 1867. Er bewies jener Zeit in ganz unanfechtbarer Weise, daſs, während man bis dahin seit Laurent angenommen hatte, Phenol gehe durch Schwefelsäure überhaupt nicht in Sulfosäure, sondern in eine Estersäure, die Phenylschwefel-

[1] *D. R.-P.* 74639. — [2] *Z. Ch.* 1867. 199.

säure über, Phenol (1 Teil), wenn man es mit Schwefelsäure (1 Teil) einige Tage stehen läfst, nicht diese sondern zwei Phenolmonosulfosäuren liefert; eine der glänzendsten Stützen seiner damals erst kürzlich bekannt gegebenen Theorie der aromatischen Verbindungen (siehe jedoch auch Seite 1084).

Im allgemeinen wird man aber die alleinige Wirkung der Schwefelsäure durch Erwärmen oder Erhitzen unterstützen müssen, wobei die Temperatur, bei welcher man die Sulfonierung vornimmt von grofsem Einflufs auf die Stelle ist, welche hernach die Sulfogruppe im Kern der aromatischen Verbindungen einnimmt. Lange bekannt war, dafs, wenn man z. B. Naphtalin so mäfsig, dafs ein Teil des Naphtalins unangegriffen bleibt, mit 0,75 Teilen konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, α-Naphtalinmonosulfosäure entsteht; erhitzt man jedoch gleiche Teile Naphtalin und Schwefelsäure auf 200°, so erhält man die β-Naphtalinmonosulfosäure. Als beste Einwirkungstemperatur bei Darstellung der Naphtalin-α-sulfosäure[1] haben daher 80 bis 100° gegolten, weil man der Meinung war, dafs das Naphtalin nur in geschmolzenem Zustande[2] von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen wird. Um zu reichliche Bildung von β-Säure und Disulfosäuren zu vermeiden, war man hierbei genötigt, relativ wenig Schwefelsäure, nämlich nur $^3/_4$ bis gleiche Teile anzuwenden, wodurch wiederum bis zur Hälfte des Naphtalins unangegriffen blieb. Trotz dieser Vorsicht werden aber β-Säuren in wesentlicher Menge und auch Disulfosäuren gebildet, die als Calciumsalze hernach schwierig vollständig zu entfernen sind.

Da wurde im Jahre 1889[3] gefunden, dafs sich Naphtalin viel vollständiger schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur, selbst bei 15° und darunter, in α-Sulfosäure überführen läfst, wenn man es nur in feinverteiltem Zustande anwendet und damit dem Angriff der Schwefelsäure eine genügend grofse Oberfläche bietet. Bei so niedriger Temperatur bewirkt selbst ein bedeutender Überschufs von Schwefelsäure weder die Bildung von β-Säure noch von Disulfosäuren. Diese feine Verteilung des zu sulfonierenden Materials wird überhaupt allgemein empfehlenswert sein. Man lasse sich daher nicht die Mühe verdriefsen, grob krystallisierte Körper nochmals umzukrystallisieren,[4] um durch Störung dieser erneuten Krystallisation zu einem fein verteilten Ausgangsprodukt zu kommen.

Man verfährt daraufhin jetzt beim Naphtalin so, dafs man in einem eisernen Kessel mit Rührwerk, Wassermantel und unterem Ablafshahn 150 bis 200 kg Schwefelsäure von 66° B. auf ca. 40° erwärmt, alsdann 100 kg feingemahlenes Naphtalin zusetzt, und beide so lange durchrührt, bis sich alles an der Oberfläche schwimmende Naphtalin gelöst hat, was nach mehreren Stunden der Fall ist. Obgleich nun die Naphtalin-α-sulfosäure erst bei 85° schmilzt, und in fester Form in starker Schwefelsäure sehr schwer löslich ist, bleibt sie doch als Rohsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit in flüssigem Zustande, so dass sie auf der Schwefelsäure schwimmt, und man erst diese, und hernach sie aus dem Ablafshahn ausfliefsen lassen kann. Sollte sie vor der Zeit erstarren, so trennt man die entstandene Sulfosäure

---

[1] *B.* 3. 196. — [2] Schulz, *Steinkohlenteerchemie* II. 496. — [3] *D. R.-P.* 50411.
[4] *B.* 28. 1649.

von noch unangegriffen gebliebenem Naphtalin durch Auflösen in kaltem Wasser.

Wie selbst feine Verteilung nicht immer ausreicht, sondern man manchen zu sulfonierenden Körper vorher in der Schwefelsäure geradezu lösen muſs, ersehen wir daraus, daſs es, wenn sich auch Diamidokarbazol leicht so sulfonieren läſst, daſs man Diamidokarbazolsulfat mit konzentrierter Schwefelsäure bei 90° behandelt, trotzdem vorteilhafter sein soll, erst Sulfosäuren des Dinitrokarbazols[1] darzustellen und diese hernach zu reduzieren. Doch läſst sich Dinitrokarbazol eben nur unter bestimmten Bedingungen gut sulfonieren, zumal bei 120° schon wieder Zersetzung der entstehenden Sulfosäuren eintritt. Für einen guten Erfolg ist ein gröſserer Schwefelsäureüberschuſs nötig, und weiter muſs hier durch langsames Eintragen des Dinitrokarbazols in die Säure dafür Sorge getragen werden, daſs es vor Beginn der Sulfonierung bereits in der Schwefelsäure vollkommen gelöst ist, da ungelöste Teile sich der Sulfonierung entziehen. Die beste Sulfonierungstemperatur, um zur Monosäure zu kommen, liegt zwischen 95 und 100°. Je länger man erwärmt, desto mehr Disulfosäuren entstehen. Da jedoch die Disulfosäuren in Schwefelsäure jeder Konzentration leicht löslich sind, während sich die Monosäuren nur in ganz konzentrierter oder sehr verdünnter Säure lösen, so setzt man hernach zum Sulfonierungsgemisch nur soviel Wasser, daſs sein spez. Gew. auf 1,3 bis 1,4 gebracht wird, worauf sich in der Kälte die Monosäuren so gut wie vollständig abscheiden, die in Form ihrer im Wasser schwerlöslichen Natriumsalze leicht weiter gereinigt werden können.

Sempotowski[2] teilt mit, daſs Äthylbenzol sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure nur schwer, in warmer wohl leicht, aber unter Bildung zweier Sulfosäuren löse. Folgendes Verfahren liefert jedoch nach ihm nur p-Sulfosäure, so daſs keine Trennung von Isomeren erforderlich ist. Man erhitzt das Äthylbenzol bis zum Sieden und läſst allmählich ein gleiches Volumen konzentrierter Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln auf dasselbe einwirken. Die so erhaltene weiſsgelbe Lösung scheidet nach dem Erkalten auf Zusatz von Eiswasser die Parasäure groſsenteils aus; (den Rest gewinnt man mittels Bariumkarbonat).

Man kam vor der Methode von Wendt nach Michel und Adair[3] zur Benzolsulfosäure am besten, wenn man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure in einem mit Rückfluſskühler versehenen Kolben 20—30 Stunden in gelindem Sieden erhielt, wobei nach und nach $^4/_5$ des angewandten Benzols in Lösung gehen.

Die Verwendung weit höherer Temperaturen ersehen wir aus folgendem. Erhitzt man nach Jacobsen und Wierss[4] Orthotoluylsäure mit der fünffachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure 2—3 Stunden auf 160°, so wird die kaum gefärbte Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt. Fügt man nur wenig Wasser (wohl besser Eis) hinzu und kühlt auf 0° ab, so erstarrt das ganze nach einiger Zeit zu Krystallen, von der Formel $C_6H_3\begin{cases} SO_3H & (1) \\ CH_3 & (2) \\ COOH & (3) \end{cases}$ von denen sich die überschüssige Schwefelsäure absaugen läſst.

---

[1] *D. R.-P.* 128854. — [2] *B.* 22. 2663. — [3] *B.* 10. 585. — [4] *B.* 16. 1959.

Das Eintreten von Umlagerungen, wenn bei hohen Temperaturen sulfoniert wird, zeigt uns die Gewinnung der Parachinolinsulfosäure. Durch direkte Sulfonierung des Chinolins sind anfangs nur Ortho- und Metasulfosäure sowie α- und β-Disulfosäure erhalten worden. Bei mehrtägigem Erhitzen von Chinolin mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade bildet sich fast ausschliefslich die Chinolinorthosulfosäure[1] nebst wenigen Prozenten der isomeren Metasäure, bei Steigerung der Temperatur auf 140—150° nimmt die Menge der letzteren[2] zu. Erhitzt man das Gemenge der beiden isomeren Monosulfosäuren mit dem $1^1/_2$—2 fachen Gewicht rauchender Schwefelsäure auf 200—240° oder besser mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure 18 Stunden im Einschlufsrohr auf 250°, oder wendet man direkt Chinolin und eine entsprechend grössere Menge rauchender Schwefelsäure an, so entstehen die α- und β-Chinolindisulfosäuren.[3] Im Jahre 1887 wurde dann konstatiert, dafs, wenn man Ortho- und Metachinolinsulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst auf eine nahe an 300° liegende Temperatur erhitzt, sie sich vollständig in die mit ihnen isomere Parasulfosäure[4] umlagern, ohne dafs weitere Sulfonierung eintritt.

Auf diese Beobachtung hin kann man nun natürlich direkt vom Chinolin aus zur Parasulfosäure gelangen, wozu man folgender Art verfährt. Ein Gemisch von 10 Teilen Chinolin und 70 kg Schwefelsäure von 66° B. wird in einem mit Rührwerk und Metallbad versehenen gufseisernen Kessel während 25 Stunden auf 275—280° erhitzt. Darauf wird die Säuremischung in Wasser eingetragen und zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalkmilch nahezu neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren vom Gips werden die noch schwach sauren Filtrate auf ca. 100 Liter eingeengt und so lange mit Schwefelsäure versetzt, bis auf weiteren Zusatz auch beim Kochen kein Gips mehr ausfällt. Die dann wiederum filtrierte Lösung wird auf 25° B. eingedampft und erkalten gelassen, worauf die Chinolinparasulfosäure sich in krystallinischer Form abscheidet. Die noch in der Mutterlauge enthaltenen Anteile der Sulfosäure gewinnt man zweckmäfsig durch Eindampfen zur Sirupsdicke, Vermischen mit dem doppelten Volumen Spiritus, und 12 stündiges kräftiges Durchrühren, wobei sich die Säure allmählich in körnigem Zustande ausscheidet.

Bei der Sulfonierung von Säuren kann es vorteilhaft sein, statt von den freien Säuren von deren Kaliumsalzen auszugehen, und ebenso kann es umgekehrt den Verlauf der Reaktion sehr begünstigen, wenn man statt freier Basen deren Salze sulfoniert. (Siehe bei rauchender Schwefelsäure.)

Im allgemeinen wird man die Beendigung der Sulfonierung daran erkennen, dafs sich das erhaltene Reaktionsgemisch als im alkalischen Wasser vollkommen löslich erweist.

Zum Schlufs sei noch darauf hingewiesen, dafs bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf komplizierter zusammengesetzte Phenole je nach der angewandten Temperatur sich wirklich, wie einst Laurent annahm, Estersäuren statt Sulfosäuren bilden können, wenn das also auch beim

---

[1] *Ann.* 155. 313. — [2] *B.* 14. 442 und 15. 1979.
[3] *D. R.-P.* 29920 und *B.* 19. 996. — [4] *D. R.-P.* 40901.

Phenol selbst (siehe Seite 1080) nicht der Fall ist. NIETZKY[1] erhielt nämlich, als er in einer Reibschale 1 Teil trockenes gepulvertes β-Naphtol mit $1^1/_2$ bis 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure anrührte, nachdem sich das Gemisch schwach erwärmt hatte, einen Krystallbrei von Naphtylschwefelsäure $C_{10}H_7O{-}SO_3H$,

$$C_{10}H_7{-}OH + H_2SO_4 = C_{10}H_7{-}O{-}SO_3H + H_2O,$$

während schon SCHAEFFER[2] durch Behandeln des Naphtols mit konzentrierter H_2SO_4 auf dem Wasserbade die Naphtolsulfosäure $OH{-}C_{10}H_6{-}SO_3H$

$$C_{10}H_7{-}OH + H_2SO_4 = C_{10}H_6{<}^{OH}_{SO_3H} + H_2O$$

dargestellt hat.

b) Rauchende Schwefelsäure.

Tabelle des spezifischen Gewichtes von rauchender Schwefelsäure.

Spez. Gew. bei 20°	Gehalt an SO_3	Spez. Gew. bei 20°	Gehalt an SO_3
1,840	8,39	1,890	31,67
1,845	16,08	1,895	32,52
1,850	19,04	1,900	33,09
1,855	22,85	1,910	34,10
1,860	26,45	1,920	37,27
1,865	27,57	1,930	41,56
1,870	28,76	1,940	46,46
1,875	29,95	1,950	49,01
1,880	30,38	1,960	52,29
1,885	31,03	1,970	58,81

GERSTER[3] weist darauf hin, dafs es auch mit Hilfe dieser Tabelle fast unmöglich ist, genaue Oleummischungen rasch herzustellen. Nach ihm kommt man jedoch folgender Art leicht zum Ziel. Man betrachtet sowohl das Oleum als auch die Schwefelsäure für ein Gemisch von SO_3 und Wasser, und macht diesen SO_3-Gehalt in Prozenten ausgedrückt zur Grundlage der Berechnung. Infolge dieser Annahme resultiert für die Oleummischungen die Formel $x = 100\frac{b-a}{a-c}$, wo x die Menge der Schwefelsäure angiebt, die zu 100 Teilen des gegebenen Oleums zugefügt werden mufs, um die gesuchte Oleummischung zu erhalten; a ist das gesamte SO_3 in 100 Teilen des zu bereitenden Oleums, b das gesamte SO_3 in 100 Teilen des gegebenen Oleums und c das gesamte SO_3 in 100 Teilen der gegebenen Schwefelsäure. Um die Werte a und b schnell ohne Rechnung zu finden, empfiehlt er, sich der von ihm etwas modifizierten und von uns gekürzten Tabelle GNEHMS zu bedienen, an die sich die weiter nötige Tabelle über den Gehalt der konzentrierten Schwefelsäure an SO_3 anschliefst.

---

[1] *B.* 15. 305. — [2] *Ann.* 152. 193 und *D. R.-P.* 18027.
[3] *Ch. Z.* 1887. 3.

Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an SO_3.

100 Gewichtsteile enthalten SO_3 in Proz.		100 Gewichtsteile enthalten SO_3 in Proz.	
frei	gesamt	frei	gesamt
0	81,6	32	87,5
2	82,0	34	87,9
4	82,4	36	88,2
6	82,7	38	88,6
8	83,1	40	89,0
10	83,4	42	89,3
12	83,8	44	89,7
14	84,2	46	90,1
16	84,5	48	90,4
18	84,9	50	90,8
20	85,3	52	91,2
22	85,7	54	91,5
24	86,0	56	91,9
26	86,4	58	92,3
28	86,8	60	92,6
30	87,1		

Gehalt der konzentrierten Schwefelsäure an SO_3.

100 Gewichtsteile enthalten in Proz.		100 Gewichtsteile enthalten in Proz.		100 Gewichtsteile enthalten in Proz.	
H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4	SO_3
80,0	65,3	87,0	71,0	94,0	76,6
80,4	65,6	87,4	71,4	94,4	77,0
80,8	66,0	87,8	71,7	94,8	77,4
81,0	66,1	88,0	71,8	95,0	77,5
81,4	66,5	88,4	72,2	95,4	77,9
81,8	66,8	88,8	72,5	95,8	78,2
82,0	66,9	89,0	72,6	96,0	78,3
82,4	67,2	89,4	72,9	96,4	78,7
82,8	67,6	89,8	73,3	96,8	79,0
83,0	67,7	90,0	73,4	97,0	79,2
83,4	68,1	90,4	73,8	97,4	79,5
83,8	68,4	90,8	74,2	97,8	79,8
84,0	68,5	91,0	74,3	98,0	80,0
84,4	68,9	91,4	74,7	98,4	80,3
84,8	69,2	91,8	75,0	98,8	80,6
85,0	69,4	92,0	75,0	99,0	80,8
85,4	69,7	92,4	75,4	99,4	81,1
85,8	70,1	92,8	75,8	99,8	81 4
86,0	70,2	93,0	76,0	100,0	81,6
86,4	70,6	93,4	76,3		
86,8	70,9	93,8	76,5		

Die Berechnung gestaltet sich folgendermafsen:

Es sei gegeben: Ein Oleum von 25,6 % SO_3-Gehalt, eine Schwefelsäure von 98,2 % H_2SO_4, und daraus soll ein Oleum von 19 % SO_3 bereitet werden.

Gesucht:	Gegeben:	
Oleum von 19 % SO_3	Oleum von 25,6 % SO_3	Schwefelsäure von 98,2 %
a = 85,1	b = 86,3	c = 80,1

$$x = 100 \frac{b-a}{a-c} = 100 \frac{86{,}3-85{,}1}{85{,}1-80{,}1} = \frac{120}{5} = 24$$

d. h. zu 100 g Oleum von 25,6 % SO_3-Gehalt müssen 24 g Schwefelsäure von 98,2 % H_2SO_4-Gehalt gesetzt werden, um ein Oleum von 19 % SO_3 zu erhalten.

Man verwendet für Sulfonierungen rauchende Schwefelsäure aller Stärkegrade und sulfoniert auch direkt mit Schwefelsäureanhydrid. Als etwaiges Verdünnungsmittel für das Ausgangsmaterial kann hier wohl nur Sand in Betracht kommen (siehe weiterhin die Darstellung von Indigkarmin). Auch hat man der rauchenden Säure noch Phosphorsäureanhydrid als Verstärkungsmittel zugesetzt.

Die Anwendung rauchender Schwefelsäure bietet vor der gewöhnlichen den Vorteil, daſs jede Nebenreaktion durch Wasser ausgeschlossen bleibt. Hat doch Bender[1] gefunden, daſs z. B. Sulfosäuren des α-Naphtols existieren, auf welche die überschüssig angewandte Schwefelsäure im Verein mit dem von Anfang an in der Schwefelsäure enthaltenen nebst dem beim Sulfonieren gebildeten Wasser bei steigender Temperatur geradezu entsulfonierend einwirkt, wofür wir weiterhin noch sonstige Beispiele kennen lernen. Die rauchende Schwefelsäure wirkt durch ihren Anhydridgehalt natürlich viel kräftiger sulfonierend als die gewöhnliche Säure. Öfters mag es sich zur Vermeidung einer gar zu weit gehenden Sulfonierung empfehlen, so zu verfahren, daſs man den betreffenden Körper in monohydratischer Schwefelsäure löst und nun so viel rauchende Säure zugiebt, daſs deren Anhydridgehalt gerade zur Erreichung der gewünschten Sulfonierungsstufe ausreicht, ein Verfahren, daſs an das Nitrieren mit Nitriersäure erinnert.

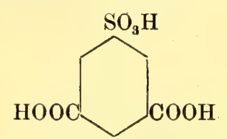
Ist der gewünschte Grad der Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure erreicht, so kann es nötig werden, zur Verhütung weiter gehender Einwirkung sofort mit dem Abstumpfen des freien Anhydrids zu beginnen. Dieses wird man durch Zufügen etwa 60—90 prozentiger Schwefelsäure bewirken. Auch kann man auf Eis oder im Notfall in Wasser gieſsen.

Den Verlauf einfacher Sulfonierungen mittels rauchender Säure ersehen wir aus den Angaben Böttingers[2] aus dem Jahre 1878. Zur Sulfonierung der Parabrombenzoesäure wurde diese von ihm mit starker rauchender Schwefelsäure übergossen, in der sie sich leicht auflöst. Es ist etwa achtstündiges Erwärmen der Lösung auf 120—130° zur vollkommenen Überführung der Parabrombenzoesäure in die Sulfosäure erforderlich. Um von den Dämpfen der Schwefelsäure nicht belästigt zu werden, empfahl er als zweckmäſsig, konzentrierteste aber nicht zu viel Schwefelsäure anzuwenden, und den Kolben mit einem Uhrglase zu bedecken. Die Operation ist beendet, wenn sich ein mittels eines Glasstabes herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit in Wasser klar auflöst. Der erkaltete Kolbeninhalt wurde von ihm alsdann in kleinen

[1] *B.* 22. 994. — [2] *Ann.* 191. 13.

Anteilen in eine gröfsere Menge bewegtes Wasser gegossen — heute giefst man lieber auf Eis, (siehe weiterhin). Unangegriffene Spuren von Parabrombenzoesäure scheiden sich in Form eines weifsen Schaumes ab. Dieser wird abfiltriert, und das klare Filtrat zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Barium- oder Calciumkarbonat erst in der Kälte, später in der Wärme vollkommen abgesättigt. Das gebildete Bariumsulfat oder der Gips werden abfiltriert, andauernd mit heifsem Wasser ausgewaschen, und die vereinigten Filtrate hierauf zur Krystallisation eingedampft.

Lönnies[1] erhitzte Isophtalsäure mit stark rauchender Säure auf 200° und kam so zur Sulfoisophtalsäure



Eine Säure mit nur 5 % Anhydridgehalt dient zur Darstellung der Naphtosulfonsulfosäure.[2] Dazu werden 10 kg Naphtosulfon[3] in 80 kg Schwefelsäure von der angegebenen Konzentration unter Kühlung allmählich eingerührt. Sobald eine Probe der Masse in Wasser klar löslich ist, trägt man sie in eine Mischung von 120 kg Eis und 160 kg gesättigter Kochsalzlösung ein, worauf die Abscheidung von naphtosulfonsulfonsaurem Natrium beginnt.

Trägt man nach Gürke und Rudolph[4] 1 Teil Naphtalin nach und nach in 8 Teile rauchender Schwefelsäure, 24 % SO_3 enthaltend, ein und erhitzt die Mischung noch einige Stunden auf 180°, oder trägt man 1 Teil Naphtalin in 6 Teile rauchender Säure von 40 % Gehalt an SO_3 mit der Vorsicht ein, dafs die Temperatur des Gemisches nicht über 80° steigt, und erhitzt dann so lange auf dem Wasserbade, bis das Anhydrid verschwunden ist, so erhält man Naphtalintrisulfosäure.

Weiter hatte Senhofer[5] ein wenig Naphtalintetrasulfosäure durch Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf 260° erhalten. 10 Jahre nach dieser Arbeit[6] wurde gefunden, dafs die Darstellung der Tetrasulfosäure sehr glatt und gut von statten geht, wenn man 100 kg reines Naphtalin langsam in 500 kg rauchender Schwefelsäure von 40 % Anhydridgehalt einträgt, und darauf im Ölbade auf 160° erhitzt. Nach 9 Stunden ist die Sulfonierung beendet und die Sulfonierungsmasse von derben Krystallen der Tetrasulfosäure durchsetzt. Man giefst die Schmelze in Wasser, neutralisiert mit Kalk, führt das so gebildete Calciumsalz, nach dem Abfiltrieren vom Gips, durch Kochen mit Sodalösung ins Natriumsalz über und dampft zur Trockne.

Zur Herstellung höher sulfonierter Körper mag es öfters vorteilhaft sein, schrittweise in der Art vorzugehen, wie es sich zur Gewinnung von α-Naphtylamintrisulfosäure als geeignet erwiesen hat. Zu ihrer Darstellung soll man erst Naphtylamin in die Monosulfosäure[7] überführen. Dann wird 1 Teil dieser Verbindung unter äufserer Kühlung in 3—4 Teile rauchender Schwefelsäure von 40 % SO_3-Gehalt eingetragen, und die Mischung langsam

---

[1] *B.* 13. 704. — [2] *D. R.-P.* 57388. — [3] *Ann.* 247. 344.
[4] *D. R.-P.* 38281. — [5] *B.* 8. 1486. — [6] *D. R.-P.* 40893.
[7] *D. R.-P.* 22545.

auf 120° erhitzt, bei welcher Temperatur das Erhitzen noch 6—10 Stunden fortgesetzt wird. Das Sulfonierungsprodukt wird in kaltes Wasser gegossen, mit Kalkmilch neutralisiert und das Filtrat vom Gips zur Trockne gedampft. Der Rückstand besteht aus dem Calciumsalz der α-Naphtylamintrisulfosäure.

Bei starkem Sulfonieren bei hoher Temperatur treten auch hier, wie zu erwarten schliefslich Umlagerungen ein, indem die ursprünglich angelagerten Sulfogruppen nach anderen Kohlenstoffatomen wandern. So erhält man bei Behandeln der β_1-Naphtylamin-α_1 α_3- oder der β_1-Naphtylamin-α_3 β_4-disulfosäure[1] oder endlich direkt der β_1-Naphtylamin-α_3- monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen um 100° die β_1-Naphtylamin-α_1 α_3 β_4-trisulfosäure. Letztere lagert sich nun bei wenig höherer Temperatur in der Schwefelsäure quantitativ zu β_1-Naphtylamin-β_2 α_3 β_4 trisulfosäure um, die in geringer Menge schon DRESSEL und KOTHE[2] aus einer Mutterlauge isoliert haben. Man verfährt hierzu so, dafs 10 kg β_1-Naphtylamin-α_1 α_3 β_4-trisulfosäure,[3] die man sich aber auch erst direkt in der schwefelsauren Lösung darstellen kann, mit 30—40 kg rauchender Schwefelsäure von 30 % Anhydridgehalt ca. 12 Stunden lang auf 140 bis 160° im Ölbade erhitzt werden bezw. so lange, bis eine herausgenommene und auf Eis gegossene Probe nicht mehr die violette Fluorescenz der β-Naphtylamin-a_1 α_3 β_4-trisulfosäure, sondern eine intensiv grünblaue zeigt. Die entsprechend verdünnte Sulfonierungsmasse wird gekalkt, mit Soda das Natriumsalz hergestellt, eingedampft und die Säure als saures Natriumsalz zur Abscheidung gebracht.

Wie es vorteilhafter sein kann, statt des Ausgangsmaterials selbst ein ihm nahestehendes Derivat zu sulfonieren ersehen, wir aus folgendem: Wir finden weiterhin beim Natriumbisufit (siehe deshalb auch dort) eine Methode zur Gewinnung von Tetramidoanthrachinonsulfosäure aus Dinitroanthrachinon mit seiner Hilfe, wobei die schweflige Säure reduzierend und zugleich sulfonierend wirkt. Kurze Zeit nach Bekanntgabe dieses Verfahrens wurde gefunden, dafs man auch unter Trennung des Reduzierens vom Sulfonieren zu den entsprechenden Sulfosäuren[4] gelangen kann. Dinitrodiamidoanthrachinon wird auch hierzu wie beim Bisulfitverfahren so dargestellt, dafs man das Oxalat der Diamidoverbindung in konzentrierter Schwefelsäure nitriert, und das Endprodukt durch Eingiefsen in Wasser abscheidet. Die gut ausgewaschene Paste wird aber hier sodann in Wasser suspendiert und mit Schwefelnatrium bei 30—40° reduziert, worauf sich nach kurzer Zeit das schwerlösliche Natriumsalz der Tetramidoanthrachinonoxaminsäure abscheidet. Durch Behandeln mit Salzsäure erhält man aus ihm die fast unlösliche freie Oxaminsäure. Ihre Überführung in die gewünschten Sulfosäuren erfolgt nun so, dafs 1 Teil Tetramidoanthrachinonoxaminsäure in 10 Teile rauchende Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt unter Umrühren eingetragen wird. Beim Erwärmen auf 80° beginnt Gasentwickelung infolge Zersetzung des Oxalsäurerestes (siehe auch Seite 773), worauf noch so lange auf 120—130° erhitzt wird, bis eine Probe in Natriumacetat völlig löslich ist. Durch Eingiefsen der abgekühlten Lösung

[1] *D. R.-P.* 80878. — [2] *B.* 27. 1202. — [3] *D. R.-P.* 90849.
[4] *D. R.-P.* 127341.

in Wasser erhält man hierauf das Gemisch isomerer Sulfosäuren, das beim Kochen krystallinisch wird.

Nur selten wird man beim Sulfonieren auf ein Zwischenprodukt zwischen dem zu sulfonierenden Material und seiner Sulfosäure stoſsen, wie das z. B. beim α-Amidoalizarin der Fall ist. Erhitzt[1] man dieses nämlich mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich in erster Phase ein in kaltem Wasser schwer lösliches Zwischenprodukt, welches erst beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in α-Amidoalizarinsulfosäure übergeht. Vermutlich kommt diesem Zwischenprodukt die Konstitution eines Schwefelsäureesters oder einer sulfaminsäureartigen Verbindung zu. Zur Darstellung und Isolierung des Zwischenproduktes verfährt man in folgender Weise. α-Amidoalizarin

CO OH
OH
CO NH_2

wird mit ungefähr der zehnfachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 20—40 % Anhydridgehalt auf 100—120° erwärmt, bis eine Probe in kaltem Wasser zwar fast unlöslich ist, beim Kochen aber sich mit schön carmosinroter Farbe löst. Die Schwefelsäureschmelze giefst man auf Eis und trennt den Niederschlag durch Filtration von der Hauptmenge der Schwefelsäure. Durch Waschen mit ganz verdünnter Kochsalzlösung wird das Produkt neutral erhalten, und stellt im trockenen Zustande ein krystallinisches in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Pulver dar. Zu seiner Reinigung kann es mit verdünnter heifser Sodalösung aufgenommen, und nach dem Filtrierem aus der gut gekühlten Lösung vorsichtig wieder mit Salzsäure ausgefällt werden.

Kocht man das Zwischenprodukt mit Wasser oder verdünnten Säuren, so geht es also mit schön carmosinroter Farbe in Lösung, und nun kann durch Aussalzen mit Chlorkalium oder Chlornatrium die α-Amidoalizarinsulfosäure bequem isoliert werden. Kocht man daher die durch Eingiefsen der Schwefelsäureschmelze in Wasser erhaltene Flüssigkeit direkt auf, so kann man auch aus ihr ohne weiteres die α-Amidoalizarinsulfosäure aussalzen.

Weiter sei hier nochmals auf die oxydierende bezw. ringsprengende Kraft der Schwefelsäure hingewiesen, über die wir Ausführliches bereits im Kapitel „Oxydation“ finden. Die Darstellung der Phtalsäure aus Naphtalin durch Oxydation mittels Schwefelsäure ist Seite 922 beschrieben, und hier reiht sich nun ein Verfahren zur Darstellung von Sulfophtalsäure[2] aus Naphtalin an. Dazu löst man 100 Teile Naphtalin unter Rühren in 300 Teilen Oleum von etwa 20 % Gehalt an SO_3, worauf man 1200 Teile konzentrierte Schwefelsäure zugiebt. Die entstandene Naphtalinsulfosäurelösung wird 10 Stunden lang auf 250° erhitzt. Mit den entweichenden Gasen geht etwas Phtalsäure über. Zurück bleibt eine rotbraun gefärbte Schmelze, die man verdünnt, worauf man mittels kohlensauren Bariums den Überschufs an Schwefelsäure entfernt. Aus dem Filtrat erhält man

[1] *D. R.-P.* 82938. — [2] *D. R.-P.* 91202.

disulfophtalsaures Barium. Geht man bei diesem Verfahren mit der Temperatur nur auf 220°, so kommt man zum monosulfophtalsauren Barium. In allen diesen Fällen tritt also Ringspaltung ein, indem man vom zweiringigen Naphtalin zu den einringigen Phtalsäurederivaten gelangt.

Die Anwendung von Einschlufsröhren wird selten nötig sein, indem man statt ihrer zu möglichst anhydridreicher Säure seine Zuflucht nehmen wird. Ausgeführt ist aber auch dieses Verfahren. So gaben LA COSTE und VALEUR[1] Chinolinmonosulfosäure mit der zweifachen Menge rauchender Säure in ein Einschlufsrohr, steigerten die Temperatur bis 250° und kamen zur Chinolindisulfosäure.

Auch reines Schwefelsäureanhydrid kann zum Sulfonieren dienen. Man erhält es am leichtesten durch Erwärmen möglichst anhydridreicher Säure. Ja mit ihm ist die erste aller Sulfonierungen ausgeführt worden. Denn MITSCHERLICH[2] kam in der Art zur m-Sulfobenzoesäure, dafs er zu trockener Benzoesäure, die sich in einem Kolben befand, die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure leitete. Während der Operation trat eine die Einwirkung befördernde starke Erwärmung des Gemisches ein, wie er hervorhebt.

Als FISCHLI[3] die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid über fein zerriebene Toluylsäure leitete, wurden sie rasch absorbiert, und das Ganze bildete bald einen dickflüssigen Brei. In diesem Zeitpunkte gofs er das Produkt in Wasser und kam so zur Sulfoparatoluylsäure

$$CH_3{-}C_6H_3{<}^{SO_3H}_{COOH}.$$

HEINE[4] hat die schon erwähnte Sulfoisophtalsäure so erhalten, dafs er Isophtalsäure in Portionen von 10 g der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid unterwarf und dieses Gemisch längere Zeit gelinde erhitzte, bis es in eine dunkle homogene Flüssigkeit umgewandelt war. Er konnte sie nur als Sirup gewinnen, weil er sie aus Wasser zu krystallisieren versuchte, während LÖNNIES[5] sie aus verdünnter Schwefelsäure in langen farblosen Nadeln oder Prismen erhielt, ein Verhalten, welches viele Sulfosäuren zeigen.

BARTH und SENHOFER[6] haben zuerst rauchende Schwefelsäure durch Zugabe von Phosphorsäureanhydrid in ihrer Wirksamkeit erhöht. Zur Disulfobenzoesäure

COOH

HO_3S — (Benzolring) — SO_3H

kamen sie, indem sie 10 g Benzoesäure mit 20 g Vitriolöl erwärmten und dieses Gemisch nach dem Erkalten mit 15 g Phosphorsäure und 15 g sehr anhydridreicher Säure in einem Einschlufsrohr auf 250° erhitzten.

---

[1] *B.* 19. 996. — [2] *Poggend. Ann.* 32. 227 siehe auch *Ann.* 148. 33.
[3] *B.* 12. 616. — [4] *B.* 13. 493.
[5] *B.* 13. 704. — [6] *Ann.* 159. 217.

BARTH und HERZIG[1] lösten 1 Teil Mesitylen in 10 Teilen rauchender Säure und erwärmten durch 2—3 Tage auf 30—40°. In gleichmäfsigen Intervallen von ungefähr 10 Stunden wurden 3—4 Teile P_2O_5 zugefügt. Dieses langsame Arbeiten ist keine müfsige Vorsicht, da sonst oft partielle, sogar vollkommene Verkohlung eintritt. Sie erhielten die Mesitylendisulfosäure auf diese Art so gut wie ganz frei von der Monosäure.

WEIDEL und COBENZEL[2] überzeugten sich, dafs rauchende Schwefelsäure selbst bei Temperaturen über 200° ohne Einwirkung auf Cinchoninsäure ist. Sie erhielten aber eine Monosulfosäure in einer Ausbeute von 70% der Theorie, als sie 10 g wasserfreie Cinchoninsäure im Einschlufsrohr mit 20 g Phosphorsäureanhydrid und 20 g Vitriolöl 6 Stunden auf 170—180° erhitzten.

Als Verdünnungsmittel kann bei diesem Sulfonieren wohl nur Sand in Betracht kommen. So verfuhr HEYMANN[3] bei seiner Synthese von Indigdisulfosäure folgender Art: 1 Teil Phenylglykokoll C_6H_5—HN—CH_2—COOH wurde mit der 10—20fachen Menge Sand fein verrieben, der hier den Zweck hat, beim Einrühren des Glykokolls in die Schwefelsäure die lokale Überhitzung des Reaktionsgemisches zu verhindern, und hierauf in die 20fache Menge 20—25° warmer rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt eingetragen, und zwar derart, dafs die Temperatur des Gemisches während der Dauer des Prozesses 30° nicht wesentlich überschritt. Nach beendeter Reaktion verdünnt man die Reaktionsmasse mit Schwefelsäure von 60% B., und nach Zusatz von Eis bewirkt schliefsliche Zugabe von Kochsalz die Abscheidung des Farbstoffes, des Indigkarmins, also des indigdisulfosauren Natriums.

Man wird bei Sulfonierungen von Basen gut thun, zur Milderung der Einwirkung statt von ihnen lieber von ihren Salzen auszugehen. Hat man Säuren zu sulfonieren, so wird man aber nicht immer an ihrer Stelle ihre Kalium- oder Natriumsalze verwenden können, da das auf diese Weise in das Sulfonierungsgemisch gebrachte Bisulfat den Wirkungsgrad der Schwefelsäure nach Art des Phosphorsäureanhydrids erhöht, wie wir einige Seiten weiterhin sehen werden.

So soll man 21 kg Paraphenylendiaminsulfat[4] nach und nach unter fortwährendem Rühren in 80 kg rauchende Schwefelsäure mit ca. 25 Prozent Anhydridgehalt eintragen. Hierauf wird die Masse auf 140° erwärmt und auf dieser Temperatur so lange gehalten, bis eine in Wasser gelöste und alkalisch gemachte Probe an Äther kein Paraphenylendiamin mehr abgiebt. Ist dieser Punkt eingetreten, so wird das Produkt mit etwa 100 Liter eiskaltem Wasser verdünnt, worauf man durch Zusatz von Bariumkarbonat u. s. w. zum paraphenylendiamindisulfosauren Barium gelangt.

Weiter ist nach WITT[5] die Einwirkung der rauchenden Säure auf freies α-Naphtylamin recht heftig, und das Reaktionsprodukt enthält viele schwarze Verunreinigungen. Aber der Prozefs verläuft ganz glatt bei der Behandlung salzsauren Naphtylamins mit der rauchenden Säure. Die scharf getrocknete

[1] *M. Ch.* 1. 808. — [2] *M. Ch.* 1. 845. — [3] *B.* 24. 1477. — [4] *D. R.-P.* 47426.
[5] *B.* 19. 578.

Verbindung wird fein gepulvert und portionsweise in die rauchende Säure von 20—25% Anhydridgehalt eingetragen, welche mit Schnee oder Eis gut gekühlt wird. Man unterbricht die Reaktion noch ehe die ganze auf den Anhydridgehalt der Säure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist, und giefst die Reaktionsmasse auf zerkleinertes Eis. Die entstandene α-Naphtylaminsulfosäure scheidet sich als schleimiges Gerinnsel aus und wird durch Überführen ins Calciumsalz u. s. w. gereinigt.

Monohydratische Schwefelsäure.

Für manche Eälle der Sulfonierung eignet sich besonders die monohydratische Schwefelsäure, die man nach LUNGE am besten in folgender Art erhält. Man mischt gewöhnliche Schwefelsäure mit etwas rauchender Säure, so dafs sie 98prozentig wird, und gewinnt durch ihr Gefrieren einige Monohydratkrystalle. Nunmehr kühlt man gewöhnliche möglichst konzentrierte Säure auf mindestens 0° ab, wirft von den Krystallen hinein und kühlt unter Umrühren weiter, bis die so eingeleitete Krystallbildung beendigt ist. Hierauf trennt man die Krystalle, die bei Zimmertemperatur zur 100prozentigen H_2SO_4 zerfliefsen, von der Mutterlauge.

Die Benzidinmonosulfosäure,[1] welche technisch so wichtig geworden ist, weil die von ihr derivierenden Azofarbstoffe Baumwolle ohne Beize färben, sogenannte substantive Farbstoffe sind, konnte anfangs nur mit solcher Säure gewonnen werden: (rauchende Schwefelsäure oder sie ersetzende Gemische veranlassen nämlich gleich die Bildung von mindestens 4 isomeren Benzidinsulfosäuren). Zu ihrer Darstellung[2] verfuhr man so, dafs 1 Teil schwefelsaures Benzidin in 2 Teile monohydratischer Säure eingetragen und damit ca. 1½ Stunden auf 170° erhitzt wurde. Die so erhaltene Schmelze giefst man in Wasser und filtriert die sich abscheidende Sulfosäure ab. (Über ihre neuere Darstellung aus saurem Benzidinsulfat siehe Seite 1105.)

VIGNON[3] erhitzt α-Naphtol mit 3 Teilen Schwefelsäuremonohydrat 8 bis 10 Stunden auf 100—110° und kommt so zur α-Naphtoldisulfosäure.

Wie empfindlich Sulfosäuren im Entstehungszustande gegen Wasser sein können, wovon wir schon Seite 1086 sprachen, zeigt uns die Darstellung der Tetramethyldiamidodiphenylmethandisulfosäure. Zu ihrer Gewinnung mufs man nicht nur mit Schwefelsäuremonohydrat arbeiten, sondern während des Prozesses noch so viel rauchende Säure zusetzen, dafs das entstehende Wasser sogleich vom Anhydrid gebunden wird. Man erhielt bis zu dieser Erkenntnis bei Versuchen zur Darstellung dieser Disulfosäure immer an ihrer Stelle das unlösliche Sulfon der Formel

$$(CH_3)_2.N.C_6H_3\!<\!{}^{SO_2}_{CH_2}\!>\!C_6H_3.N.(CH_3)_2 .$$

Jetzt gelingt also ihre Darstellung in folgender Art: 20 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan[4] werden mit 20 kg Schwefelsäuremonohydrat in einem

[1] *B.* 22. 2459. — [2] *D. R.-P.* 38664. — [3] *D. R.-P.* 32291.
[4] *D. R.-P.* 65017.

verbleiten, mit Rührwerk versehenen Kessel auf 110° erhitzt, worauf man 60 kg rauchende Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt langsam zufliefsen läfst. Hierbei ist darauf zu achten, dafs die Temperatur stets auf 110° erhalten bleibt, damit die rauchende Schwefelsäure nicht als solche zur Wirkung gelangt, sondern nur das bei der Sulfonierung frei werdende Wasser bindet, und so in gewöhnliche Schwefelsäure übergeht. Nach vollendeter Sulfonierung wird mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert, aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wird noch heifs mit Kochsalz versetzt, worauf beim Erkalten das Natriumsalz der Tetramethyldiamidodiphenylmethandisulfosäure sich ausscheidet

$$H_2C{<}\begin{matrix}C_6H_3.SO_3H.N.(CH_3)_2\\ C_6H_3.SO_3H.N.(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Ein Gemisch von monohydratischer Schwefelsäure mit Metaphosphorsäure mag mehr Beachtung verdienen als ihm bisher zu Teil geworden ist. Jedenfalls kann man das Arbeiten im Einschlufsrohr öfters ebensogut mit seiner wie mit Hilfe rauchender Schwefelsäure umgehen. Ein Gemisch von 2 Teilen der ersteren mit 1 Teil der letzteren wirkt nämlich beim Sulfonieren ähnlich wie eine rauchende Schwefelsäure von 20—25% Anhydridgehalt, entwickelt aber selbst bei 280—300° nur Spuren von Schwefelsäureanhydrid.[1] Man erhält z. B. eine Rosanilinsulfosäure, wenn man 2 Teile Rosanilinsulfat oder -hydrochlorat in eine Lösung von 3 Teilen möglichst wasserfreier Metaphosphorsäure in 7 Teilen Schwefelsäuremonohydrat einträgt und auf dem Wasserbade oder besser auf 120—130° bis zur völligen Alkalilöslichkeit erhitzt.

Verdünnte Schwefelsäure.

Nachdem man bis zum Jahre 1893 nur konzentrierte und stärkere Schwefelsäure für Sulfonierungsmittel gehalten hatte, fand man, dafs auch eine bis weit über die bis dahin gewohnte Grenze hinaus verdünnte Schwefelsäure hierzu brauchbar sein kann. Man kam so auf einem direkten und auch technisch verwertbarem Wege zu der jener Zeit noch so gut wie unzugänglichen Anthracenmonosulfosäure, und weiter stellte sich heraus, dafs die verdünnte Säure zu Sulfosäuren führen kann, die mit denjenigen, die starke Säure liefert, isomer sind.

Mit welchen Schwierigkeiten die direkte Gewinnung mancher Sulfosäuren verknüpft ist, und mancher anderen verbunden sein mag, zeigt sich hier so recht an der Darstellung gerade der Anthracenmonosulfosäure, für die trotz vieler Arbeit erst etwa 25 Jahre nach den ersten bekannt gewordenen Versuchen eine geeignete Herstellungsmethode in der Benutzung der verdünnten Schwefelsäure gefunden wurde.

Da der direkte Weg nicht zum Ziele führte, so hatte LIEBERMANN[2] allerdings im Laufe dieser Zeit eine indirekte Methode angegeben, die darin besteht, dafs man Anthrachinonmonosulfosäure zu Anthracenmonosulfosäure reduziert. GÄEBE und LIEBERMANN[3] vermochten nämlich im Jahre 1868 in jener grofsen Arbeit, die zum Alizarin führte, nur eine kleine Menge eines Blei-

[1] *D. R.-P.* 19721. — [2] *Ann.* 212. 57. — [3] *B.* 1. 187.

salzes einer Monosulfosäure des Anthracens zu erhalten, sie selbst scheinen sie nicht rein in Händen gehabt zu haben. LINKE[1] hat wohl nachher behauptet, so zu zwei Monosulfosäuren gekommen zu sein, dafs er 3 Teile konzentrierte Schwefelsäure auf 1 Teil Anthracen bei 100° einwirken liefs. Aber LIEBERMANN und BOREK[2] sagen bezüglich dieser von ihnen wiederholten Versuche: Obwohl hierbei die Zeit und die Wärme des Wasserbades noch eine bedeutende Rolle spielen, ist es uns doch niemals gelungen, unter diesen Umständen reine Monosulfosäure zu isolieren, im Gegenteil erhielten wir leicht ausschliefslich Anthracendisulfosäuren. Indem LIEBERMANN[3] dann allmählich auf die direkte Darstellung der Anthracenmonosulfosäure verzichtete, stellte er sie schliefslich auf dem schon angegebenen Wege durch Reduktion dar.

Da wurde also im Jahre 1893[4] gefunden, dafs, wenn Anthracen statt mit konzentrierter mit verdünnter Schwefelsäure und zwar bei Temperaturen zwischen 110 und 150° behandelt wird, die Menge der gebildeten Anthracenmonosulfosäure beträchtlich wird und leicht 55—60% des umgewandelten Anthracens erreichen kann. Bei dieser Reaktion bilden sich gleichzeitig nebenbei, obwohl unangegriffenes Anthracen zurückbleibt, mindestens drei Disulfosäuren. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich folgender Art. In einen mit Rührwerk versehenen Autoklaven trägt man 100 kg Anthracen von 75 bis 85% und 200 kg Schwefelsäure von 53° B. ein. Hierauf erhitzt man das Gemenge allmählich auf 120° und hält es einige Stunden auf einer Temperatur von 120—135°, bis eine Probe das fast vollständige Verschwinden des Anthracens anzeigt. Das genannte Gemenge wird alsdann mit 1000 Litern kochendem Wasser verdünnt, mit Natriumkarbonat neutralisiert und der Krystallisation überlassen. Das Natriumsalz der Monosulfosäure, das in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, krystallisiert heraus. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Wasser ist es sehr rein, indem ihm jetzt nur noch eine kleine Menge unverbrauchten Anthracens anhaftet. (Von ihm ausgehend kann man, wie nebenbei bemerkt sei, durch Oxydation zum Alizarin kommen, das in diesem Falle aufserordentlich rein ist, was nicht in gleicher Weise zutrifft, wenn man bei seiner üblichen Darstellung vom Anthracen direkt ausgeht, das selbst doch nie sehr rein ist, wie ausführlich durch die Versuche zu seiner Reindarstellung, die wir im Buche (Seite 121—126) finden, dargethan wird).

Der erste Fall, in dem verdünnte Schwefelsäure eine Sulfosäure lieferte, die mit der durch konzentrierte Säure erhaltenen Säure isomer ist, ist beim $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol beobachtet worden. Behandelt man dieses[5] mit konzentierter Schwefelsäure, so erhält man $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure

OH NH$_2$ (Naphthalinring) $+ H_2SO_4 =$ OH NH$_2$ (Naphthalinring) SO$_3$H $+ H_2O$.

Dagegen kommt man zur isomeren $\alpha_1\,\alpha_4$ Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure

[1] *J. pr. Ch.* 2. 11. 222. — [2] *B.* 15. 852. — [3] *B.* 11. 1613. u. *B.* 28. 2258.
[4] *D. R.-P.* 72226. — [5] *D. R.-P.* 82900.

$$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{NH}_2) + H_2SO_4 = \text{SO}_3\text{H}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{NH}_2),$$

wenn man das Ausgangsmaterial mit einer ca. 75prozentigen Schwefelsäure auf 130—160° erhitzt.

Bisulfate.

Die soeben erwähnte Anthracenmonosulfosäure entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumbisulfat auf Anthracen. Den Prozefs leitet man etwa folgender Art:[1] Man mischt 100 kg Anthracen von 80% mit 140 kg Natriumbisulfat möglichst innig, und erhitzt das Gemenge 5—6 Stunden hindurch auf 140—145°. Nach Verlauf dieser Zeit läfst man das Gemisch in Wasser einlaufen, und isoliert die Anthracensulfosäure in der gleichen Art, wie die mit verdünnter Schwefelsäure dargestellte. In den Mutterlaugen befindet sich eine geringe Menge Disulfosäure.

Nach Kendall[2] soll es beim Rosanilin gelingen durch Mischen mit Kalium- oder Natriumbisulfat in trockenem Zustande und durch genügend lang fortgesetztes Erhitzen den gewünschten Grad des Sulfonierens zu erreichen.

Als Bischoff[3] Anilin und Naphtylamin mit Kaliumbisulfat mischte und auf 200—240° erhitzte, bekam er — jedoch in ganz ungenügender Ausbeute — die zu erwartenden Sulfosäuren.

Vorher hatten schon Sulfonierungen mit stark sauren Sulfaten in etwas anderer Weise und in einem der Gewinnung der Anthracenmonosulfosäure entgegengesetzten Sinne Anwendung gefunden, nämlich zur Erzielung einer möglichst durchgreifenden Sulfonierung gedient. So war die Benzoltrisulfosäure eine schwer zugängliche Verbindung, solange man sie durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Säure und Phosphorsäure im Einschlufsrohr[4] darstellen mufste. Man erhält sie aber im offenen Gefäfs, wenn man nach Jackson und Wing[5] z. B. 15 g benzol-m-disulfosaures Kalium in einer Porzellanschale mit 18 g konzentrierter Schwefelsäure mischt und über freier Flamme mit der Vorsicht erhitzt, dafs die Ränder der Flüssigkeit nicht zu verkohlen beginnen. Nach einigen Minuten wird die Masse teigig, und die Entwickelung der Dämpfe läfst nach. Die Ausbeute kann bis 44% der Theorie betragen. Man kommt auch zur Verbindung direkt vom Kohlenwasserstoff als Ausgangsmaterial. In diesem Falle kocht man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure bis zur Lösung des ersteren. Hierauf versetzt man die Lösung nochmals mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und fügt 60—70% vom Gewicht des angewandten Benzols an Kaliumsulfat zu. Aus einer untubulierten Retorte destilliert man alsdann $^1/_3$ der gesamten angewandten Schwefelsäure ab. Den Rückstand behandelt man in einer Porzellanschale in der oben angegebenen Weise.

---

[1] *D. R.-P.* 77311. — [2] *Amerik. Patent* 421049. — [3] *B.* 23. 1912.
[4] *Ann.* 174. 244. — [5] *B.* 21. R. 49.

Weit bessere Resultate als auf diesem ziemlich unbestimmten Wege erreicht man aber mit Polysulfaten von bestimmter Zusammensetzung, zu deren Verwendung wir jetzt übergehen.

Polysulfate.

Die Verwendung der Polysulfate als Sulfonierungsmittel rührt von Lambert[1] her. Er suchte nach einem neuen mehr als die bisher üblichen Agentien für viele Sulfonierungen geeigneten Sulfonierungsmittel, weil, worauf er mit Recht hinweist, die Verwendung der Schwefelsäure, namentlich der hochprozentigen und rauchenden, meistens mit mehr oder weniger tiefgreifenden Zersetzungen der Materialien verbunden ist, und hierdurch oft eine Verunreinigung der Endprodukte und mangelhafte Ausbeute verursacht wird. Die Verwendung des soeben von uns besprochenen Bisulfats allein ist nach ihm praktisch von ganz untergeordnetem Wert wegen seines hohen Schmelzpunktes, der Schwierigkeit mechanischer Zerkleinerung und inniger Mischung, sowie wegen seines geringen Wirkungswertes. Selbst mit den am leichtesten zu sulfonierenden Verbindungen, den salzbildenden Amiden, wie Anilin, Naphtylamin werden nur sehr ungenügende Resultate erzielt.[2] Ferner haben Jackson und Wing[3] nachgewiesen, dafs es allein, d. h. ohne Anwendung eines grofsen Schwefelsäureüberschusses, zur Einführung weiterer Sulfogruppen in mono- oder disulfierte Verbindungen überhaupt nicht geeignet scheint.

Nun sind schon früher zur Verstärkung der Wirksamkeit konzentrierter Schwefelsäure oder als Ersatz für rauchende Schwefelsäure, wie wir im vorangehenden sahen, Gemische von Alkalibisulfat mit ihr verwendet worden. Wenn auch hierbei im Verlaufe des Sulfonierungsprozesses, welcher bei dieser Arbeitsweise stets bei Temperaturen zwischen 200 und 300^0 durchgeführt wird, durch das Erhitzen unbeabsichtigt eine teilweise Bildung von Polysulfat unter Abspaltung des Hydratwassers der Schwefelsäure stattfindet, so wirkt doch nach Lambert hauptsächlich die freie Schwefelsäure sulfonierend auf die organische Verbindung mit den erwähnten unangenehmen Nebenwirkungen, und erst gegen Ende des Prozesses, wenn alles Wasser der Schwefelsäure ausgetrieben ist, kommt die Wirkung des gebildeten Polysulfats zur Geltung, welches dann bei höherer Temperatur unter Spaltung $SO_3 + H_2SO_4$ liefert. Sulfonierungen, welche bei Temperaturen bis 200^0 vorgenommen werden müssen, was zur Darstellung der meisten Monosulfosäuren erforderlich ist, lassen daher bei dieser Arbeitsweise für die Verwendung der erwähnten Bisulfatschwefelsäuregemische gegenüber konzentrierter Schwefelsäure allein keine besonderen Vorteile erkennen, weil eben hier die freie Schwefelsäure das Agens bleibt.

Lambert hat aber gefunden, dafs die molekularen Verbindungen der Schwefelsäure mit Alkalibisulfat, die Polysulfate sich zu Sulfonierungen gut eignen, weil sie die mit der Verwendung der freien Schwefelsäure und der Bisulfate verbundenen Übelstände zu vermeiden gestatten. Dafs chemische Reaktionen um so regelmäfsiger und vollkommner verlaufen, je mehr sie für sich allein bewirkt und durch Nebenreaktionen nicht

---

[1] *D. R.-P.* 113784 (1900). — [2] *B.* 23. 1912. — [3] *Am. Ch.* 9. 325.

beeinflufst werden, bestätigen auch die vorzüglichen Resultate dieser Versuche mit Polysulfaten. Das Verfahren macht sogar die Verwendung hochkonzentrierter Schwefelsäure entbehrlich, da sich Polysulfate auch mit Schwefelsäure von 60^0 B. herstellen lassen.

So bildet das durch Erhitzen molekularer Mengen von Bisulfat mit wässeriger Schwefelsäure erhaltene Mononatriumdisulfat $NaH_3(SO_4)_2$ einen vorteilhaften Ersatz für konzentrierte Schwefelsäure bei der Darstellung von Sulfosäuren. Da sein Schmelzpunkt zwischen 95 und 100^0 liegt, ist seine Anwendung sowohl möglich bei niedrigen Temperaturen für die Darstellung von Säuren wie Naphtionsäure, Anthracensulfosäure u. s. w., als auch bei höheren Temperaturen, wo unter Anwendung eines entsprechenden Überschusses die Di- und Trisulfosäuren gewonnen werden können. Das Arbeiten mit den Polysulfaten ist analog dem der Anwendung freier Schwefelsäure.

Die Verwendung des Mononatriumdisulfats hat noch den besonderen Vorteil, dafs das molekulare Verhältnis von Alkalisulfat und Sulfosäure in dem fertiggestellten Sulfonierungsgemisch durch nachheriges Behandeln mit Kalkmilch direkt die reinen Alkalisalze zu erhalten gestattet nach der Gleichung für Sulfanilsäure, z. B.:

$$C_6H_5.NH_2 + NaH_3(SO_4)_2 = C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3H} + NaHSO_4 + H_2O$$

und

$$C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3H}.NaHSO_4 + Ca(OH)_2 = C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3Na} + CaSO_4 + 2H_2O.$$

So kommt man nach Lambert auf diesem Wege zur Benzolmonosulfosäure, indem man 100 Teile Benzol und 250 Teile $NaH_3(SO_4)_2$ am Rückflufskühler im Wasserbade so lange erwärmt, bis alles Benzol vom schmelzenden Polysulfat aufgenommen ist. Das zähflüfsige Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, mit Kalkmilch neutralisiert, zum Kochen erhitzt, vom Gips abfiltriert, und das Natriumsalz der Benzolsulfosäure durch Eindampfen und Abgiefsen vom nachträglich ausfallenden Gips zur Krystallisation gebracht.

Die Benzoldisulfosäure wird erhalten, wenn man die Benzolsulfosäure bezw. ihr Natriumsalz mit dem anderthalbfachen Gewicht Polysulfat 2 bis 3 Stunden auf 200 bis höchstens 240^0 allmählich erhitzt oder direkt Benzol mit dem fünffachen Gewicht Polysulfat allmählich auf diese Temperatur bringt und einige Zeit erhält. Das Reaktionsprodukt enthält hauptsächlich Benzol-m-disulfosäure neben wenig p-Säure, wenn die Temperatur nicht wesentlich über 200^0 stieg. Die Verarbeitung der Schmelze erfolgt wie die der Benzolmonosulfosäure. Zur Darstellung der Benzoltrisulfosäure (1:3:5) geht man zweckmäfsig von der Benzol-m-disulfosäure bezw. deren Alkalisalz aus, und erhitzt mit etwa der $1^1/_2$ fachen theoretisch nötigen Menge Polysulfat über freiem Feuer auf $280-300^0$ bis zum Aufblähen und beginnenden Verkohlen der Schmelze. Zur Isolierung der gebildeten Trisulfosäure wird die mit Wasser aufgenommene Schmelze durch Behandeln mit Bleikarbonat von den beigemengten verharzten Produkten und Sulfaten getrennt, und das gelöste Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Es hat sich hierbei gezeigt, dafs bei Verwendung von Kaliumpolysulfat wesentlich bessere Ausbeuten und reinere Polysulfosäuren erhalten werden, als bei Verwendung von Natriumsalz. Auf die bei vielen Reaktionen be-

obachtete Überlegenheit der Kaliumsalze über die Natriumsalze ist ja auch sonst an zahlreichen Stellen des Buches hingewiesen worden.

Mischt man 100 Teile Anilin mit 200 Teilen $NaH_3(SO_4)_2$ und erhitzt unter Rühren einige Stunden auf ca. 200°, so erhält man ein staubig trocknes Pulver, worauf man die sulfathaltige Reaktionsmasse mit Kalkmilch neutralisiert u. s. w., um zur Sulfanilsäure zu kommen.

Pyrosulfate.

Für die Überführung von Hydrazinen in hydrazinsulfosaure Salze fehlte es an einer geeigneten Methode, bis FISCHER[1] hierfür das pyroschwefelsaure Kalium verwandte. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. fein gepulvertem $K_2S_2O_7$ (dargestellt durch Erhitzen von $KHSO_4$) und 2 Mol. der Base auf 80°, so erstarrt die breiige Masse in kurzem vollständig und enthält nun neben schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Hydrazin das phenylhydrazinsulfosaure Kalium. Zu seiner Isolierung löst man die Schmelze in heifsem Wasser und entfernt den gröfsten Teil der Schwefelsäure mit $BaCO_3$, wodurch zugleich die in Lösung befindliche Base grofsenteils ölförmig abgeschieden wird. Aus der heifs filtrierten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von konzentrierter Kalilauge die Hauptmenge des sulfosauren Salzes krystallinisch aus. Ob der Vorgang wirklich nach der Gleichung

$$4\,C_6H_5{-}NH{-}NH_2 + 2\,K_2S_2O_7$$
$$= 2\,C_6H_5{-}NH{-}NH{-}SO_3K + K_2SO_4 + (C_6H_5{-}N_2H_4)_2SO_4$$

verläuft, wurde damals nicht ganz aufgeklärt.[2] Ausbeute beim äthylhydrazinsulfosauren Kalium 80 % der Theorie.

Nach GIRARD[3] soll Natriumpyrosulfat, für sich oder mit Schwefelsäure gemischt, wenn man Körper mit ihm auf 200 bis 250° erhitzt, ein vorzügliches Sulfonierungsmittel abgeben, was aber wohl nur sehr bedingt zutreffen kann.

Die Gewinnung der Sulfosäuren aus den Reaktionsgemischen.

Bei den vorangehend besprochenen Verfahren erhält man, abgesehen von denen, bei welchen Polysulfat und Pyrosulfat zur Verwendung kommen, die Sulfosäuren in stark schwefelsauren Lösungen. Um sie aus ihnen abzuscheiden, wird man das Reaktionsgemisch stark verdünnen müssen, wozu man es am besten auf Eis giefst, da beim Eingiefsen in Wasser die Erwärmung meist sehr oder zu stark wird. Auch kann man zuerst in schwächere Schwefelsäure und das so verdünnte Gemisch in Wasser giefsen.

Nach dem Verdünnen mit z. B. nur $^1/_2$ oder $^1/_3$ Volumen Eis pflegen manche Sulfosäuren direkt auszukrystallisieren; steht dieses nicht in Aussicht, so giefst man das Gemisch auf etwa das dreifache Gewicht an Eis oder auch in mit Eis reichlich versetztes Wasser.

---

[1] *Ann.* 190. 97. — [2] *Ann.* 199. 301. — [3] *B. Par.* 25. 333.

Die so erhaltenen Lösungen werden zumeist mit Ätzkalk[1] in Form von Kalkmilch oder Calciumkarbonat, sowie mit Ätzbaryt oder Bariumkarbonat neutralisiert, selbstverständlich sind aber auch andere Basen brauchbar. Unter Anwendung geeigneter Indikatoren (siehe Seite 440) kann man hierbei so verfahren, daſs man nur die Schwefelsäure neutralisiert, vom Calcium- oder Bariumsulfat abfiltriert, und gleich eine Lösung der entstandenen Sulfosäure oder Sulfosäuren vor sich hat. Weit öfter neutralisiert man die Lösungen jedoch vollständig, so daſs die Sulfosäuren schlieſslich im Filtrat als Calcium- oder Bariumsalze vorhanden sind. Die meist leicht löslichen Calcium- oder Bariumsalze der Sulfosäuren werden nach dem Eindampfen auskrystallisieren. Sollte dem Calcium- oder Bariumsulfat ein unlösliches, bezw. schwer lösliches Calcium- oder Bariumsalz einer Sulfosäure beigemischt sein, so wäscht man den Niederschlag aus und zersetzt ihn schlieſslich mit verdünnter Schwefelsäure, worauf man die Sulfosäure als solche extrahiert, bezw. wiederum in Form eines Salzes zu gewinnen sucht.

Da sich bei Sulfonierungen oft gleichzeitig mehrere Sulfosäuren bilden, hat man hernach sehr häufig Trennungen isomerer Säuren auszuführen. Hier wollen wir einige spezielle Beispiele dafür anführen, während sich weitere Methoden, die teils sinngemäſs, teils auch direkt auf Gemische von Sulfosäuren oder deren Salzen anwendbar sind, im Abschnitt „Trennung isomerer Körper“ finden. Auch über die besondere Brauchbarkeit des Methylalkohols zu solchen Trennungen siehe dort.

So spricht sich Kekulé[2] in seiner berühmten Arbeit aus dem Jahre 1867 über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol, in der er feststellte, daſs die bis dahin geltende Annahme, wonach sich hierbei Phenylschwefelsäure bilde, falsch sei, sondern daſs hierbei zwei isomere Phenolsulfosäuren entstehen, über die Trennung dieser beiden Säuren folgendermaſsen aus.

Die Salze der Phenolparasulfosäure werden bei Anwendung sehr verschiedener Basen mit Leichtigkeit rein erhalten. Die Phenolmetasulfosäure erhält man am leichtesten rein durch Darstellung des Kalisalzes, oder durch Bereitung eines basischen Bleisalzes, welches in siedendem Wasser etwas löslich ist und beim Erkalten krystallinisch ausfällt. Eine Lösung der Kalisalze scheidet zunächst Krystalle von phenolparasulfosaurem Kali aus, in Form sechsseitiger langer Blättchen, die stets wohlausgebildete Flächen zeigen. Die Mutterlauge liefert eine gemischte Krystallisation. Neben dem phenolparasulfosauren Salze, welches stets etwas gefärbt ist, selbst wenn die Flüssigkeit nahezu farblos war, unterscheidet man leicht Nadeln, Spieſse oder zugespitzte und meist schlecht ausgebildete Prismen von phenolmetasulfosaurem Salze, die stets völlig farblos sind, selbst wenn sie sich aus einer stark gefärbten Flüssigkeit absetzen. Die letzten Mutterlaugen liefern nur oder fast nur Nadeln des phenolmetasulfosauren Salzes. Durch wiederholtes Umkrystallisieren erhält man das phenolparasulfosaure Kali in Form groſser und wohlausgebildeter sechsseitiger Platten, das phenolmetasulfosaure Kali in Form groſser wohlausgebildeter Prismen. — Auch bei der Darstellung der Natronsalze krystallisiert das phenolparasulfosaure Natron zuerst, ähnlich ist es mit Bleisalz, dagegen

---

[1] Möglichst wirksame Kalkmilch bereitet man durch Ablöschen von Kalk mit heiſsem Wasser (Vorsicht!).

[2] *Z. Ch.* 1867. 199.

ist eine Trennung der Barytsalze durch Krystallisation nicht erreicht worden. POST[1] hat 13 Jahre später Gemische vom Kaliumsalz der Ortho- und Paraphenolsulfosäure dadurch genau getrennt, dafs er die möglichst grofs gezogenen Krystalle kurze Zeit an der Luft liegen liefs, wobei nur das Orthosalz verwittert.

Weiter mag zur Trennung der Calciumsalze von Sulfosäuren öfters Kochsalzlösung dienen können. So erhält man bei der Einwirkung von 200 kg Naphtalin[2] und 1000 kg Schwefelsäure aufeinander drei Disulfosäuren.[3] Zu ihrer Reindarstellung wird das Reaktionsgemisch nach dem Verdünnen mit Kalkmilch neutralisiert, und nach dem Abfiltrieren vom Gips auf 3000 Liter aufgefüllt. Diese Lösung wird mit 900 kg Kochsalz versetzt und zum Kochen gebracht, worauf sich β-naphtalindisulfosaures Calcium abscheidet, von dem abfiltriert wird. Beim Erkalten auf 15^0 scheidet sich sodann aus dem Filtrat das α-Salz aus, von dem wiederum abfiltriert wird. Die erhaltene Lösung läfst jetzt beim Eindampfen Kochsalz fallen, und liefert beim Erkalten neben noch etwas α-Salz das Salz der dritten Säure.

Neutralisiert man die saure Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat oder Bleikarbonat, so wird die Sulfosäure als Bleisalz in Lösung bleiben und man nach der Filtration vom Bleisulfat durch Ausfällen des gelösten Metalls mit Schwefelwasserstoff direkt eine wässerige Lösung der freien Sulfosäure gewinnen können. BITTO[4] beobachtete jedoch, dafs Bleisalze bei der Abscheidung von Sulfosäuren in Form basischer Salze zu Verlusten Veranlassung geben können. Zur Überführung des α-Bromnormalcapronsäureesters in Sulfonormalcapronsäureester wurde ersterer mit der $2\,^1/_2$ fachen Menge des theoretisch nötigen Ammonsulfits (siehe weiterhin) am Rückflufskühler bis zur möglichsten Beendigung der Einwirkung erhitzt, was etwa 24 Stunden erfordert. Der dann noch unangegriffene Ester wurde durch Extraktion mit Äther wiedergewonnen. Die wässerige Lösung, in der nunmehr die Sulfosäure als Ammonsalz vorhanden war (neben überschüssigem Ammonsulfit und Zersetzungsprodukten) wurde durch Kochen mit Bleioxyd vom Ammoniak befreit. Hierauf wurde sie filtriert, und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, oder das Bleisalz wurde aus der Lösung erst durch Alkohol gefällt und dann verarbeitet. Dabei stellte sich heraus, dafs sich beim Kochen mit dem Bleioxyd unlösliche basische Bleisalze der Sulfosäure gebildet hatten, welche beim Abfiltrieren des überschüssig angewandten Bleioxyds mit auf dem Filter bleiben und so verloren gehen. Er zerlegte daher später das Ammonsalz der Sulfosäure durch Barytwasser, da sich erstens hierbei keine basischen Salze bilden, und zweitens das α-sulfonormalcapronsaure Barium aus seinen Lösungen durch Alkohol leicht abgeschieden werden kann.

Weiter kann es angebracht sein, die saure Lösung mit Soda zu neutralisieren und zur Trockne zu dampfen, worauf man aus diesem Rückstande die meist in Alkohol leicht löslichen Natriumsalze der Sulfosäuren mit diesem auszieht.

---

[1] *Ann.* 205. 64. — [2] *D. R.-P.* 48053. — [3] *B.* 9. 592 und *B.* 14. 1286.
[4] *B.* 30. 1642.

Auch sucht man die Säuren in Form ihrer Natriumsalze direkt auszusalzen, wobei sich oft saure sehr schwer lösliche Natriumsalze bilden. So scheidet WITT[1] das saure Natriumsalz einer Amido-β-naphtoldisulfosäure

$$\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\!>C_{10}H_4<\!\begin{matrix}SO_3H\\SO_3Na\end{matrix}$$

durch Kochsalz in krystallisiertem Zustande direkt aus dem verdünnten Sulfonierungsgemisch ab.

Dieses technisch viel verwertete Verfahren wurde wohl zuerst von GATTERMANN[2] auch für Laboratoriumszwecke warm empfohlen, und beschreibt er die Ausführung folgender Art: Benzol wurde durch gelindes Erwärmen mit schwach rauchender Säure in die Monosulfosäure übergeführt und das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in das doppelte Volumen kalten Wassers gegossen. Diese Lösung wurde unter häufigem Umschütteln so lange mit fein pulverisiertem Kochsalz versetzt, bis es sich schliefslich nicht mehr löste. Ist dieser Punkt erreicht, so scheidet sich benzolsulfosaures Natrium besonders leicht beim Abkühlen in Krystallen aus, die mit Kochsalzwasser gewaschen werden. Ausbeute fast quantitativ. Ist völlige Trennung vom Kochsalz nötig, so krystallisiert man die trockenen Salze aus absolutem Alkohol um. In gleicher Weise gewann er die Natriumsalze der Mesitylensulfosäure, m-Benzoesulfosäure, Phenoldisulfosäure u. s. w. Ganz wie Chlornatrium kann auch Chlorkalium Verwendung finden.

Nun sei noch auf folgendes hingewiesen. Seite 520 finden wir die Überführung von gelösten Diazosalzen, die in einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt sind, in die feste Form so bewerkstelligt, dafs zur Flüssigkeit genügend Natriumsulfat gesetzt wird, um alle Schwefelsäure in Form von Bisulfat in den festen Zustand zu versetzen. Auf diesem besonderen Wege ist alsdann die gesamte Reaktionsmischung in eine feste Masse verwandelt. Mich will nun bedünken, dafs es auch Fälle geben mag, in welchen eine vom gleichen Prinzip ausgehende Verarbeitung von Sulfonierungsgemischen angebracht sein wird. Man vermeidet dabei das Giefsen auf Eis, die nachherige Anwendung von Basen zur Abstampfung der Schwefelsäure, das Abfiltrieren gröfserer Flüssigkeitsmengen vom Gips u. s. f. Aus der durch die Zugabe des Natriumsulfats trocken gewordenen Masse wird man die Sulfosäure oder die isomeren Sulfosäuren auf mannigfache Art gewinnen können. Viele werden zurückbleiben, wenn man das Bisulfat mit möglichst wenig Wasser löst, es wäre das eine Art von umgekehrtem Aussalzen. Andere werden sich mit Methylalkohol oder sonstigen Lösungsmitteln ausziehen lassen u. s. w.

Sulfuryloxychlorid.

Die Darstellung mancher Sulfosäuren auf direktem Wege ist insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als die Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure ungenügend, die rauchender Säure sich entweder zu energisch oder ebenfalls zu schwach erweist. In solchen Fällen wird man noch durch Einwirkung von

---

[1] *D. R.-P.* 49857. — [2] *B.* 24. 2121.

Sulfuryloxychlorid[1] zum Ziele gelangen. Man verdünnt es nötigenfalls mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff.

Nach LIMPRICHT[2] verlaufen die Reaktionen mit dem Sulfuryloxychlorid sehr glatt, beinahe ohne Bildung von Nebenprodukten, und namentlich bei der Darstellung von Disulfosäuren, deren Reinigung bei Anwendung von Schwefelsäure eine zeitraubende Arbeit ist, soll das Chlorhydrin vorzuziehen sein.

Der von ihm beim Arbeiten mit demselben benutzte Apparat besteht aus einer tubulierten Retorte, mit welcher eine tubulierte Vorlage luftdicht verbunden ist. Der Tubulus der Vorlage ist mit einem Ableitungsrohr für den Chlorwasserstoff versehen, und der Tubulus der Retorte wird entweder nach Einbringung der Substanzen mit einem Stöpsel verschlossen, oder wenn das Chlorhydrin nach und nach hinzutreten soll, mit einem Tropftrichter versehen. Die Retorte wird in einem Ölbade erwärmt.

Wie das Sulfuryloxychlorid zur direkten Gewinnung von Sulfosäurechloriden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen dienen kann, haben wir im Abschnitt „Chlorieren" auf Seite 384 bereits ausführlich kennen gelernt. Hier handelt es sich nun um seine Brauchbarkeit als Sulfonierungsmittel. In der Regel bilden sich mit dem Sulfuryloxychlorid dieselben Verbindungen wie mit der Schwefelsäure.[3]

Werden 50 g Nitrobenzol mit der berechneten Menge Sulfuryloxychlorid behandelt, so ist die Reaktion nach 4 Stunden bei einer zuletzt auf 150° gesteigerten Temperatur beendigt. Wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure wird fast ausschliefslich Metanitrobenzolsulfosäure gebildet.

Die Toluidindisulfosäure wird in derselben Art erhalten. Zur Vermeidung von Verkohlung darf höchstens auf 160° erhitzt werden.

PFANNENSTIEL[4] hat 3 Teile Metaxylolsulfosäure ($CH_3:CH_3:SO_3H = 1:3:4$), die bei 130° getrocknet war, mit 4 Teilen Sulfuryloxychlorid versetzt und 2 Stunden auf 150° erhitzt. Zum abgekühlten Produkt wurde Wasser gegeben, der Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade entfernt, und die Lösung

---

[1] Das Sulfuryloxychlorid erhält man nach BECKURTS und OTTO (*B.* 11. 2058), wenn man rauchende Schwefelsäure von etwa 40% Anhydridgehalt in einer Retorte verflüssigt, mit welcher eine gut gekühlte Vorlage verbunden ist, und nunmehr solange salzsaures Gas einleitet, als dieses noch aufgenommen wird. Bei der darauf erfolgenden Destillation geht das Chlorhydrin über, welches durch einmalige Rektifikation als eine bei 149—151° siedende Flüssigkeit in fast theoretischer Ausbeute erhalten wird. Nach FRIEDLÄNDER (*Farbenfabrikation* Seite 111) erhält man es sehr bequem durch Zusatz von Kochsalz zu rauchender Schwefelsäure in allerdings mit konzentrierter Schwefelsäure verdünntem Zustande.

[2] *B.* 18. 2172.

[3] Das trifft jedoch für Amide und Amine nicht zu. Denn mit den Amiden der Säuren bilden sich nicht Säuren, sondern Chlorüre derselben, und mit Aminen erhält man Sulfaminsäuren, sowohl in der aliphatischen wie aromatischen Reihe. So läfst man nach TRAUBE (*B.* 23. 1654) zur Darstellung der Salze der Phenylsulfaminsäure entsprechend der Gleichung

$$SO_3HCl + 3C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH.SO_3H.C_6H_5NH_2 + HCl.NH_2.C_6H_5,$$

1 Mol. Sulfuryloxychlorid allmählich zu einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Mol. Anilin in dem mehrfachen Volum Chloroform fliefsen, worauf sofort ein Gemisch von phenylsulfaminsaurem und salzsaurem Anilin ausfällt.

[4] *J. pr. Ch.* 2. 46. 152.

mit Kreide neutralisiert. Das Calciumsalz ward ins Kaliumsalz übergeführt und dieses ins Säurechlorid verwandelt, das in Äther gelöst wurde, aus dem es auskrystallisierte. Aus dem reinen Säurechlorid wurde durch Erhitzen mit Wasser auf 140° sodann die freie Disulfosäure $C_8H_8(SO_3H)_2$ dargestellt.

Nach PISANELLO[1] erhält man die Disulfosalicylsäure durch Erhitzen von Salicylsäure mit Sulfuryloxychlorid bis auf 180°.

Nach JACOBSEN[2] sollte die Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins und von ihm derivierender Verbindungen mit Schwierigkeiten verknüpft sein, weil die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure entweder zu heftig oder zu wenig energisch verläuft. Diese Schwierigkeiten lassen sich nach ihm durch Verwendung des Sulfuryloxychlorids beseitigen, das auf diese Körperklasse energisch, aber doch in leicht zu regulierender Weise einwirkt. So beginnt die Bildung von Sulfosäuren hier schon beim Zusammenmischen von trockenem Rosanilin, Alizarin, Purpurin u. s. w. mit der äquivalenten Menge SO_3HCl und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet.

Zur Überführung von Phenylamidoazobenzol[3] in eine Sulfosäure sollen 20 kg von ihm bei 40—50° nach und nach in 60 kg Sulfuryloxychlorid eingetragen und sodann die Lösung 2—3 Stunden auf 80—85° gehalten werden, worauf in viel Wasser gegossen, und die Sulfosäure ins Calciumsalz übergeführt wird.

CLAISSON[4] kam zur Toluoltrisulfosäure, als er 1 Mol. toluoldisulfosaures Kalium in einem Kolben mit 3 Mol. Sulfuryloxycholrid übergoſs und die Temperatur so lange auf 240° hielt, bis sich eine herausgenommene Probe in Wasser völlig löste. Die Schmelze färbt sich höchstens weingelb und giebt relativ wenig Dämpfe aus.

Aus folgendem ersehen wir, daſs Sulfuryloxychlorid zu Säuren führen kann, die isomer sind mit denen, welche Schwefelsäure liefert. Während man nämlich beim Behandeln von β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure als erstes Sulfonierungsprodukt nach WEINBERG[5] ausschlieſslich β_1-Naphtol-$\beta_2\,\beta_4$-disulfosäure erhält, liefert die Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin eine isomere Säure. Die zweite Sulfogruppe tritt dann in die α-Orthostellung zur Hydroxylgruppe, man erhält glatt die β_1Naphtol-$\alpha_1\,\beta_4$-disulfosäure. Dazu wird 1 Teil β-naphtol-β_4-monosulfosaures Natrium[6] unter Kühlung allmählich in 3 Teile technisches, d. h. 70prozentiges Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen, wobei unter starkem Schäumen Salzsäure in Strömen entweicht. Es wird dann noch so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis sich eine herausgenommene Probe nach dem Übersättigen mit Sodalösung nicht mehr mit Diazobenzolchlorid kuppelt. Dieses ist nach einem Tage der Fall. Die Sulfonierungsmasse wird nun in Eiswasser eingetragen, kalt mit Kalkmilch neutralisiert, die Lösung vom Gips durch Filtration getrennt, durch Pottaschelösung das Kaliumsalz hergestellt, und dessen Lösung zur Trockne gedampft. Aus seiner wässerigen Lösung wird es hernach durch Chlorkalium in derben Krystallen, durch Kochsalzzusatz in Nadeln wieder abgeschieden.

---

[1] *Gazz. chim.* 18. 347. — [2] *D. R.-P.* 8764. — [3] *D. R.-P.* 21903.
[4] *B.* 14. 307. — [5] *B.* 20. 2911. — [6] *D. R.-P.* 77596.

Nach HODGKINSON und MATTHEWS[1] geht Dibromfluoren in Chloroformlösung, mit der berechneten Menge Sulfuryloxychlorid versetzt, in eine Dibromfluorensulfosäure über.

DUTT[2] hat das Reagenz in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff zum Sulfonieren benutzt. Er liefs, um zur Naphtalinsulfosäure zu kommen, zu in Schwefelkohlenstoff gelöstem Naphtalin die molekulare Menge von Sulfuryloxychlorid tropfen. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine krystallinische Masse, die in Wasser gelöst, und mit Pottasche ins Kaliumsalz übergeführt wurde. In gleicher Weise sulfonierte er auch das Naphtonitril, indem er 25 g von diesem ebenfalls in Schwefelkohlenstoff löste und tropfenweise 20 g Sulfuryloxychlorid zusetzte. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade blieb ein Rückstand, der durch Umkrystallisieren aus Wasser schliefslich reine Naphtonitrilsulfosäure lieferte.

REINHARD[3] berichtet von einer komplizierter verlaufenen Reaktion, als er in 40 g Sulfuryloxychlorid 10 g fein gepulvertes Dichlorresorcin eintrug. Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung

$$2C_6H_4Cl_2O_2 + 3SO_2<^{OH}_{Cl} = C_{12}H_6Cl_4S_2O_9 + H_2SO_4 + 3HCl.$$

Der Körper $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9$ soll nach ihm entweder das Anhydrid einer Dichlorresorcinsulfosäure oder eine aus zwei Dichlorresorcinkomplexen gebildete Sulfosäure sein. Der Grund des unregelmäfsigen Verlaufes wird wohl in den freien Hydroxylgruppen des Dichlorresorcins gelegen haben, deren Wasserstoffatome in Rücksicht auf das zur Verwendung kommende Reagens vorher zu blockieren gewesen wären.

Intramolekulare Umlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze.

Zu den Sulfosäuren mancher Basen kann man durch das Erhitzen ihrer ätherschwefelsauren oder sauren schwefelsauren Salze kommen.

a) Ätherschwefelsaure Salze.

PRATESI[4] teilte mit, dafs, wenn man Phenolsufosäure (?) mit Anilin vereinigt, das erhaltene Salz, wenn man es längere Zeit in einer Retorte schmilzt, nach eingetretener Reaktion allmählich wieder erstarrt. Der Rückstand besteht hernach aus Sulfanilsäure $C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3H}$. Weitere Untersuchungen hierüber haben KOPP und MEISTER[5] angestellt. LIMPRICHT[6] fand dieses Verfahren zur Darstellung von Amidosäuren nicht bequem, ging aber dazu über, statt des phenolschwefelsauren (?) äthylschwefelsaures Anilin als Ausgangsmaterial zu benutzen, und fand nun, dafs auch dieses beim Erhitzen leicht Sulfanilsäure nach der Gleichung

---

[1] *B.* 16. 1103. — [2] *B.* 16. 1251. — [3] *J pr. Ch.* 2. 17. 332.
[4] *B.* 4. 970. — [5] *B.* 4. 978. — [6] *B.* 7. 1349.

$$SO_2{<}^{O-C_2H_5}_{OH-C_6H_5.NH_2} = C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H} + C_2H_6O$$

giebt. Seine Allgemeindarstellung von Amidosulfosäuren wird danach die, dafs man gleiche Teile Alkohol und konzentrierte Schwefelsäure rasch mischt, nach einer Stunde mit Wasser verdünnt und mit Kalkhydrat sättigt. Das im Wasserbade konzentrierte Filtrat dient alsdann zur Reaktion. Hierzu wird die Amidosäure in ihr oxalsaures Salz übergeführt, und die erhaltene heifse Lösung mit einer Lösung des äthylschwefelsauren Calciums gemischt. Das Filtrat hiervon wird zur Krystallisation oder Trockne eingedampft, und die Krystalle oder der Rückstand werden in einer Retorte langsam bis 200° erhitzt, eine Temperatur, die die meisten Amidosulfosäuren vertragen, worauf man den erkalteten Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Auf diese Art stellte er z. B. auch die Methylanilinsulfosäure dar.

b) Saure schwefelsaure Salze.

Das Sulfonieren mancher Basen durch Umsetzung ihrer sauren Sulfate im Röstprozesse haben Nevile und Winther[1] zuerst als eine für die Gewinnung aromatischer Amidosulfosäuren geeignete Methode erkannt. Man sollte nach ihnen auf 1 Mol. der einwertigen Base 1 Mol. gewöhnliche Schwefelsäure anwenden und auf 200—230° erhitzen. So erhielten sie z. B. die Orthoamidotoluolsulfosäure

$$C_7H_7.NH_2 + H_2SO_4 = C_7H_6{<}^{NH_2}_{SO_3H} + H_2O,$$

indem sie die in der Hitze anfangs flüssige Masse erhitzten, bis sie völlig hart geworden war. Nachheriges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle lieferte die Säure rein und in fast theoretischer Ausbeute.

Das wertvolle an der Methode ist, dafs sie zu Sulfosäuren zu kommen gestattet, die durch Sulfonieren dieser Basen mit Schwefelsäure nicht oder nur im Gemisch mit Isomeren und Nebenprodukten zu erhalten sind. Am genauesten untersucht sind die Beziehungen beim Benzidin, als dem so wichtigen Ausgangsmaterial namentlich substantiver Farbstoffe, während z. B. über das Verhalten des Rosanilins unter diesen Bedingungen näheres wenig bekannt ist. Man weifs von ihm nur, dafs es[2] ziemlich glatt in Sulfosäuren übergeht, wenn man z. B. 30 Teile Rosanilin mit 20 Teilen Schwefelsäure (spez. Gew. 1,714) und 100—200 Teilen Wasser anrührt und nach Zusatz von 400 Teilen Sand zur Trockne eindampft, auf 130—140° erhitzt und pulvert. Die Umwandlung des so erhaltenen Sulfats in die Sulfosäure soll durch 5—6stündiges Erhitzen auf 180—200° im Kohlensäurestrom bewirkt werden, worauf die Masse mit Wasser ausgekocht wird. Es bilden sich Mono- und Disulfosäuren.

Die beste Darstellung der Benzidinmonosulfosäure nach Griess und Duisberg[3] sollte folgende sein: Man rührt 1 Teil Benzidinsulfat mit Wasser zu einem dünnen Brei an, und setzt eine $1^1/_2$ Molekülen äquivalente Menge Schwefelsäure, mit Wasser ebenfalls verdünnt, hinzu, rührt gut durch-

---

[1] *B.* 13. 1940. — [2] *D. R.-P.* 19715. — [3] *B.* 22. 2458.

einander und dampft zur Trockne. Darauf pulverisiert man das gebildete saure schwefelsaure Benzidin und erhitzt es im Luftbade 24 Stunden auf ca. 170°. Die zusammengesinterte schwarze Masse wird zerrieben, mit Alkali extrahiert und aus der Lösung die Benzidinmonosulfosäure durch Essigsäure gefällt. Aber beim Erhitzen von Benzidin mit Schwefelsäure auf 170° nach dieser Methode entstehen, wie später[1] gefunden wurde, namentlich wenn man diese Temperatur etwas länger einhält oder gar auf 200° steigert, eine Benzidintrisulfosäure und eine Benzidintetrasulfosäure, sowie zwei Sulfosäuren, welche sich wahrscheinlich von einem Benzidinsulfon herleiten, und denen deshalb wohl die Formeln

$$SO_2\left\langle\begin{array}{l}C_6H_2.NH_2.SO_3H\\ |\\ C_6H_3.NH_2\end{array}\right. \quad \text{und} \quad SO_2\left\langle\begin{array}{l}C_6H_2.NH_2.SO_3H\\ |\\ C_6H_2.NH_2.SO_3H\end{array}\right.$$

zukommen. (Das Benzidinsulfon[2] selbst kann man sogar durch Abänderung der Versuchsbedingungen zum Hauptprodukt dieser Reaktion machen.)

Will man auf diesem Wege zur Monosulfosäure[3] kommen, so soll man sie am besten so erhalten, daſs man 1 Teil Benzidin oder zweckmäſsiger schwefelsaures Benzidin in 2 Teile monohydratische Schwefelsäure einträgt und ca. $1^1/_2$ Stunden auf 170° erhitzt. Doch entstehen auch so neben ihr stets noch einige der höheren Sulfosäuren.

Auch wenn man rauchende Schwefelsäure auf Benzidin zur Darstellung von Benzidindisulfosäure[4] wirken läſst, erhält man stets nebenbei Sulfone und höhere Sulfonsäuren.[5] Weiter wurde aber dann gefunden, daſs sowohl bei dieser Art der Einwirkung als auch besonders bei dem $1^1/_2$stündigen Erhitzen von schwefelsaurem Benzidin mit überschüssiger monohydratischer Schwefelsäure[6] auf 170° eine weitere Sulfosäure des Benzidins, eine Monosulfosäure entsteht, die sich von den bis dahin bekannten Sulfosäuren des Benzidins durch ihre Eigenschaft, mit Basen wasserlösliche Salze zu geben, unterscheidet, und im Anschluſs an diese Beobachtung[7] stellte sich nun heraus, daſs man diese Sulfosäure des Benzidins, sowie auch die Disulfosäure ohne Bildung von Sulfonen glatt erhält, wenn man das saure schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit auf Temperaturen bis 220° erhitzt. Nach folgenden Gleichungen

$$\text{a)}\quad \begin{array}{l}C_6H_4-NH_2(H_2SO_4)\\ |\\ C_6H_4-NH_2(H_2SO_4)\end{array} = \begin{array}{l}SO_2.OH\\ /\\ C_6H_3-NH_2\\ |\\ C_6H_4-NH_2(H_2SO_4)\end{array} + H_2O$$

$$\text{b)}\quad \begin{array}{l}C_6H_4-NH_2(H_2SO_4)\\ |\\ C_6H_4-NH_2(H_2SO_4)\end{array} = \begin{array}{l}SO_2.OH\\ /\\ C_6H_3-NH_2\\ |\\ C_6H_3-NH_2\\ \backslash\\ SO_2.OH\end{array} + 2H_2O$$

---

[1] *D. R.-P.* 27954. — [2] *D. R.-P.* 33088.
[3] *D. R.-P.* 38664. — [4] *B.* 14. 300.
[5] *D. R.-P.* 27954 u. 33088. — [6] *D. R.-P.* 38664.
[7] *D. R.-P.* 44779.

wird hier alles Benzidinsulfat unter Verwendung der theoretischen Menge Schwefelsäure glatt in ein Gemenge von Benzidinmono- und -disulfosäure verwandelt, so daſs sich diese beiden Säuren, da sie quantitativ trennbar sind[1] (siehe weiterhin), leicht in chemisch reiner Form erhalten lassen. Je nach der Dauer des Erhitzens erhält man gröſsere oder geringere Mengen Disulfosäure. Am besten operiert man in folgender Weise.

Zu 50 kg Benzidinsulfat, welche mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt sind, wird genau die einem Molekül entsprechende Menge, also 17,5 kg mit Wasser verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Den so gebildeten dünnen Brei dampft man in einem emaillierten Kessel zur Trockne ein, pulverisiert das entstandene saure schwefelsaure Benzidin, breitet es auf Eisenblechen in dünnen Schichten aus, und erhitzt es in einem Ofen auf ca. 200°. Nachdem eine Vorprobe gezeigt hat, daſs alles Benzidin in Sulfosäure übergeführt ist, was gewöhnlich nach 24stündigem Erhitzen der Fall ist, wird die gebildete Schmelze gemahlen, durch Kochen mit Kalk ins Calciumsalz verwandelt und mit Salzsäure in der Kälte bis zur schwach sauren Reaktion angesäuert. Das Gemenge der Mono- und Disulfosäure fällt dann als grauweiſser Niederschlag aus. Wendet man statt des Benzidins das saure schwefelsaure Tolidin an, so erhält man unter gleichen Bedingungen ein Gemisch von Tolidinmono- und Disulfosäure.

Die beiden Sulfosäuren lassen sich infolge ihres Verhaltens gegen Essigsäure trennen. Die Monosulfosäuren sind nämlich in schwach essigsaurer Lösung unlöslich, während die Disulfosäuren erst auf Zusatz von Mineralsäuren ausfallen. Erstere scheiden sich also auf gelindes Ansäuern der gelösten Schmelze mit Essigsäure (Natriumacetat) ab, während letztere noch in Lösung bleiben.

Schweflige Säure und ihre Salze.

Die bisher mitgeteilten Sulfonierungsmethoden, die sich der Schwefelsäure in den verschiedenartigsten Anwendungsformen bedienen, sind fast nur für Körper der aromatischen Reihe verwendbar, während Sulfosäuren der aliphatischen Reihe so gut wie ausschlieſslich durch doppelte Umsetzung mit Sulfiten gewonnen werden.

Fehling[2] hat zwar schon im Jahre 1841 durch Überleiten von SO_3 über Bernsteinsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur nach 24stündigem Stehen des Gemisches aus diesem die Sulfobernsteinsäure abgeschieden, und Hemilian[3] hat Sulfobuttersäure durch Einwirkung von Sulfurylоxychlorid auf Buttersäure erhalten, aber diese Methoden sind wenig allgemeiner Anwendung fähig. Auch die Oxydation der Sulfhydrate der Alkohole führt zu ihnen u. s. w. Dagegen ermöglicht die Verwendung der schwefligen Säure und ihrer Salze, zu welchen wir jetzt übergehen, die Darstellung zahlreicher Sulfosäuren nicht nur der aromatischen sondern auch der aliphatischen Reihe. Hierbei findet teils Addition statt, teils erfolgt die Umsetzung durch Austausch von Nitrogruppen aromatischer Körper sowie von aliphatischen oder durch geeignete Nachbargruppen beweglich gemachten aromatischen

[1] *D. R.-P.* 38664. — [2] *Ann.* 38. 286. — [3] *B.* 6. 196.

Halogenatomen. Weiter kommt es vor, dafs die Nitrogruppe nur reduziert wird, und der Schwefelsäurerest neben der Amidogruppe an den Ring tritt. Auch gelingt es, in Gegenwart von Formaldehyd mittels Bisulfits an manchen aromatischen Körper den Methylsulfosäurerest $—CH_2—SO_3H$ heranzubringen. Teilweise führen die Methoden auch zu Sulfinsäuren als Zwischenstufen, die hernach mit Permanganat leicht zu Sulfosäuren oxydierbar sind. Wir wollen sie in der Reihenfolge der Verwendung von freier schwefliger Säure, Ammoniumsulfit sowie neutralem und saurem Bisulfit kennen lernen.

a) Schweflige Säure.

Freie schweflige Säure kann sich an manche Hydrole so anlagern, dafs sie dadurch in Sulfosäuren übergehen. Dieses ist z. B. beim Tetramethyldiamidobenzhydrol beobachtet.

$$SO_2{<}^{OH}_{H} + {}^{H}_{HO}{>}C{<}^{C_6H_4.N.(CH_3)_2}_{C_6H_4.N.(CH_3)_2} = H_2O + {}^{H}_{HO_3S}{>}C{<}^{C_6H_4.N.(CH_3)_2}_{C_6H_4.N.(CH_3)_2}.$$

Dazu werden 27 Teile Tetramethyldiamidobenzhydrol[1] mit einer Auflösung von schwefliger Säure, welche 13 Gewichtsteile SO_2 enthält, auf dem Wasserbade digeriert; zum Schlufs wird zum Kochen erhitzt. Aus der entstandenen Flüssigkeit kann man durch Eindampfen die freie Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfosäure oder durch Neutralisieren mit Alkali und Aussalzen die Alkalisalze dieser Säure gewinnen. Während des Digerierens mit der wässerigen Lösung der schwefligen Säure kann man die Säure auch gleichzeitig gasförmig durch das Reaktionsgemisch leiten.

Mit freier schwefliger Säure kann man weiter Nitrosokörper in Amidosulfosäuren überführen, indem hier neben der Sulfonierung die gleichzeitige Reduktion der Nitrosogruppe hergeht. So zeigt sich bei der Behandlung von Nitrosophenol mit wässeriger schwefliger Säure, dafs ersteres sich in letzterer unter Bildung einer Sulfosäure leicht auflöst, wenn man in eine Suspension von 6,3 kg trocken berechnetem Nitrosophenol[2] in 50 Liter Wasser unter gelindem Erwärmen schweflige Säure leitet. Nach eingetretener Lösung des Nitrosophenols kocht man auf, und läfst wieder vollständig erkalten. Man filtriert nunmehr von der infolge ihrer Schwerlöslichkeit sich ausscheidenden Sulfosäure (wohl p-Amidophenolmonosulfosäure) ab. Das Filtrat neutralisiert man mit Soda, dampft auf ein kleines Volumen ein, und versetzt es mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure. Die ausgeschiedene Salzmasse wird aus heifsem Wasser umkrystallisiert, sie ist das saure Natriumsalz der p-Amidophenoldisulfosäure.

(Man erhält die Säure ebenfalls durch Kochen einer Lösung von Nitrosophenol in Natriumbisulfit mit Salzsäure, oder durch Einkochen einer Lösung des Nitrosophenols in Natriumbisulfit und Ausfällen mit Salzsäure.)

Die sonstige Darstellung von Sulfosäuren mittels freier schwefliger Säure bedient sich des Umweges über die Sulfinsäuren, und wird hierzu die

---

[1] *D. R.-P.* 69948. — [2] *D. R.-P.* 71368.

Säure in Gegenwart von Kupferpulver (siehe im Abschnitt „Chlorieren" Seite 360 die Darstellung des Pulvers) zur Einwirkung auf Diazoverbindungen[1] gebracht. An die Stelle des Kupferpulvers kann auch Kupferoxydul (Darstellung Seite 1061) oder schwefligsaures Kupferoxydul (Darstellung Seite 1112) treten, und ganz neuerdings wurde gefunden, daſs, wenn man eine alkoholische Lösung von schwefliger Säure anwendet, schon der Zusatz einer geringen Menge von Kupfersulfatlösung zu guten Ausbeuten an Sulfinsäuren führt.

Auf diesem Wege lassen sich z. B. primäre aromatische Amine nach SANDMEYERS Methode glatt in Sulfinsäuren überführen, womit der erste Weg zu ihrer bequemen Darstellung im Jahre 1896 aufgefunden wurde. Zwecks dieser Überführung wird das Amin in schwefelsaurer Lösung diazotiert, und die Diazolösung bei Anwesenheit von schwefliger Säure mit Kupferpulver[2] versetzt. Die Reaktion verläuft hier wahrscheinlich in der Weise, daſs sich aus dem Diazosulfat ein Diazosulfit bildet, welchem durch die schweflige Säure oder das Kupfer ein Atom Sauerstoff entzogen wird, während gleichzeitig durch das Kupfer der Diazostickstoff eliminiert wird.

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + H_2SO_3 = C_6H_5.N_2.SO_3H + H_2SO_4$$

$$C_6H_5.N_2.SO_3H + \begin{cases} H_2SO_3 \\ Cu \end{cases} = C_6H_5.SO_2H + N_2 + \begin{cases} H_2SO_4 \\ \text{oder } CuO \end{cases}.$$

1 Teil Anilin wird z. B. in einer Mischung von 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 15 Teilen Wasser gelöst und diazotiert. Diese Diazolösung giebt man unter guter Abkühlung möglichst schnell zu einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure, die im Überschuſs vorhanden sein muſs, und in welcher ca. 6 Teile Kupferpulver suspendiert sind, wobei für sehr gutes Rühren Sorge getragen werden muſs. Nachdem die heftig auftretende Stickstoffentwickelung beendet, und keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist, wird die Benzolsulfinsäure ausgeäthert. Die Brauchbarkeit der Methode für kompliziertere Ausgangsmaterial ersehen wir aus den sich anschlieſsenden Mitteilungen, die auch die Oxydation der Sulfinsäure zur Sulfosäure bringen.

1 Teil des Kondensationsproduktes von o-Toluidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol von der nachstehenden Konstitution

---

[1] Auch schon früher ist die Einwirkung saurer und neutraler Sulfite auf Diazokörper untersucht worden. Die Erfolge sind aber, soweit es sich um die Gewinnung eigentlicher Sulfosäuren handelt, geringe gewesen. Die Einwirkung saurer schwefligsaurer Alkalien auf Diazokörper hat zuerst SCHMITT und GLUTZ (*B.* 2. 51) zu Sulfosäuren geführt. STRECKER (*B.* 4. 784) hat dann salpetersaures Diazobenzol in einer Lösung von Kaliumbisulfit gelöst und beim Eindampfen der Lösung ein Salz von der Formel $C_6H_7N_2SO_3K$ erhalten, welches, wie die Arbeiten von FISCHER (*Ann.* 190. 73) erwiesen haben, das Kaliumsalz der Hydrazinbenzolsulfosäure $C_6H_4 <^{SO_3H}_{N_2H_3}$ ist. Trägt man dagegen Diazobenzolnitrat in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit ein, so erstarrt die gelbrot gefärbte Flüssigkeit für sich oder auf Zusatz konzentrierter Kalilauge zu Krystallen von diazobenzolsulfosaurem Kalium $C_6H_5.N_2.SO_3K$. Das groſse Interesse an der ersten Reaktion beruht darauf, daſs das hydrazinbenzolsulfosaure Kalium, wie FISCHER erkannte, zu einer Körperklasse gehört, welche den Übergang von Diazokörpern zu solchen der Phenylhydrazinreihe ermöglicht.

[2] *D. R.-P.* 95830.

wird in einer Mischung von 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 10 Teilen Wasser mit der berechneten Menge Nitrit diazotiert. Die Lösung wird mit schwefliger Säure gesättigt, und unter Kühlung und gutem Rühren so lange mit 4—5 Teilen Kupferpulver versetzt, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Vom Kupferpulver wird sodann abfiltriert und das Filtrat in der Wärme mit überschüssiger Sodalösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Sulfinsäure aus, und diese Abscheidung wird durch Kochsalzzusatz vervollständigt.

Die uns vom Kapitel „Kondensation", wo wir ihre Darstellung mittels verdünnter Schwefelsäure finden, bekannte Sulfosäure aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und $\alpha_1 \alpha_3$ -Naphtylaminsulfosäure von der Formel

kann vermittelst dieser Reaktion nach GATTERMANN folgender Art in eine Disulfosäure übergeführt werden.

Die einem Natriumnitritgehalt von 7 kg entsprechende Menge des Kondensationsproduktes[1] wird in 700 Litern Wasser und 100 kg Schwefelsäure von 66^0 B. aufgelöst, und eiskalt mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit unter gutem Rühren diazotiert. In diese Diazolösung leitet man 20 kg schweflige Säure ein und versetzt die Lösung dann unter lebhaftem Rühren mit etwa 10 kg frischbereitetem Kupferpulver, wobei man Sorge trägt, dafs die Temperatur 0^0 nicht wesentlich übersteigt. Nachdem die Entwickelung des Stickstoffs ihr Ende erreicht hat, wird die ganze Masse, die die neue Sulfin-

[1] *D. R.-P.* 97286.

säure schon in krystallisiertem Zustande enthält, bis auf 25—30° angewärmt, und auf diese Weise die Sulfinsäure wieder in Lösung gebracht. Wird vom Kupferpulver abgesaugt, so scheidet sie sich jetzt beim Erkalten und Zusatz von Glaubersalz in farblosen Krystallen ab (siehe auch weiterhin). Die Säure wird hierauf in ihr neutrales Natriumsalz übergeführt. 56,8 kg von diesem werden in 400 Litern Wasser gelöst und hierzu unter Rühren und gutem Kühlen eine Lösung von 11 kg Kaliumpermanganat

$N(CH_3)_2$ — SO_2Na — H—C — SO_3Na — $N(CH_3)_2$ + O = $N(CH_3)_2$ — SO_3Na — H—C — SO_3Na — $N(CH_3)_2$

zufliefsen gelassen. Nach beendeter Oxydation wird vom Braunstein abfiltriert und das überschüssige Alkali im Filtrat neutralisiert. (Die so erhaltene Disulfosäure, eine Leukoverbindung, wird nun unter Zusatz der berechneten Menge Säure mit Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydiert, indem durch diese zweite Oxydationsweise also das Wasserstoffatom am Methankohlenstoff in Hydroxyl übergeführt wird.) Ein ganz ähnliches Resultat wird erhalten, wenn man an Stelle des Kondensationsproduktes aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und $\alpha_1\,\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure z. B. dasjenige aus dem Hydrol und $\alpha_1\,\alpha_3\,\beta_4$-Naphtylamindisulfosäure verwendet.

Weitere Untersuchungen[1] über diese Reaktion haben ergeben, dafs man zu den gleichen Resultaten gelangt, wenn man in den obigen Verfahren das metallische Kupfer durch Kupferoxydul bezw. Kupferoxydulhydrat oder direkt durch Cuprosulfit ersetzt. Wenn LANDSBERG[2] bei der Einwirkung von Cuprohydroxyd auf Diazobenzol in Gegenwart von schwefliger Säure nur in geringer Ausbeute Benzolsulfinsäure erhielt, während nach den folgenden Beispielen quantitative Ausbeuten erzielt werden, so liegt das daran, dafs er die Reaktion in der Wärme sich vollziehen liefs, während hier bei gewöhnlicher Temperatur oder besser noch unter Kühlung gearbeitet wird.

9,3 kg Anilin z. B. werden in 150 kg 20prozentiger Schwefelsäure gelöst und diazotiert. In diese Diazolösung leitet man 15 kg schweflige Säure, und fügt unter gutem Umrühren 15 kg Kupferoxydul in Pastenform in kleinen Portionen zu, so dafs die Temperatur +5° nicht übersteigt. Ist die Stickstoffentwickelung beendigt, so wird die Sulfinsäure ausgeäthert, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels in fester Form hinterbleibt.

47,5 kg des Kondensationsproduktes aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und $\alpha_1\,\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure, dessen Weiterbehandlung in Gegenwart von Kupferpulver wir soeben kennen lernten, werden in einem Gemisch von 100 kg

[1] *D. R.-P.* 100702. — [2] *B.* 23. 1454 und 25. 1086.

Schwefelsäure von 66° B. und 500 Litern Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 7 kg Natriumnitrit diazotiert. In diese Lösung werden ebenfalls bei etwa 0° 25 kg schweflige Säure eingeleitet und ihr allmählich 42 kg rotes Cuprosulfit[1] zugesetzt, welches mit Wasser zu einem Brei verrührt ist.

Während der Zugabe des Cuprosulfits darf die Temperatur 5° nicht überschreiten. Ist die Stickstoffentwickelung beendigt, so scheidet sich die entstandene Sulfinsäure als dicker Krystallbrei ab.

Man braucht also bei dieser verbesserten LANDSBERGschen Methode Cuprosulfit oder 2 Moleküle Cuprohydroxyd auf 1 Molekül Diazoverbindung, wobei das Cuprohydroxyd auch durch metallisches Kupfer ersetzt werden kann. Bald jedoch wurde ein weiteres Verfahren[2] gefunden, welches Diazosalze mit einer geringen Menge Kupfersulfat oder anderen Kupfersalzen in guter Ausbeute in Sulfinsäuren überzuführen ermöglicht.

Versetzt man eine schwefelsaure Diazolösung mit schwefliger Säure und wenig Kupfersulfat, so findet nur unbedeutende oder gar keine Sulfinsäurebildung statt, setzt man aber dem Gemisch noch Alkohol zu, so wird ziemlich viel von der Diazoverbindung in Sulfinsäure übergeführt. Rascher als die schwefelsauren reagieren die salzsauren Diazosalze mit Alkohol, schwefliger Säure und wenig Kupfersulfat, wobei auch mehr Sulfinsäure gebildet wird. Doch wird die Ausbeute an Sulfinsäuren erst so gut wie quantitativ, wenn man die Diazolösung zunächst mit wenigstens so viel Natriumbisulfitlösung mischt, daſs sämtliche freie Mineralsäure und der an der Diazogruppe vorhandene Säurerest in Natriumsulfat bezw. Natriumchlorid und die Diazoverbindung somit in ein schwefligsaures Diazosalz umgewandelt werden kann, und dann schweflige Säure, Alkohol und wenig Kupfersulfat hinzusetzt.

So kommt man zur Benzolsulfinsäure, indem man 9,3 Teile Anilin in 40 Teilen 20prozentiger Salzsäure löst und mit 7 Teilen Natriumnitrit, gelöst in 10 Teilen Wasser, bei 0—5° diazotiert. Zu dieser Diazolösung werden unter Umrühren 30 Teile einer 40 prozentigen Natriumbisulfitlösung und 30 Teile einer 35 prozentigen alkoholischen schwefligen Säure zwischen 0—5° hinzugefügt. Alsdann wird sie noch mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 2,5 Teilen Kupfervitriol versetzt. Unter weiterem Rühren läſst man die Temperatur auf 15—20° steigen. Nach beendigter Stickstoffentwickelung wird die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert, der Alkohol abdestilliert, und die abgekühlte filtrierte Lösung mit Salzsäure angesäuert, worauf die Benzolsulfinsäure sich ausscheidet.

Zur Anisolsulfinsäure kommt man besser durch Arbeiten bei ein wenig höherer Temperatur, da die als Ausgangsmaterial dienende Diazoverbindung etwas

---

[1] Dieses Salz stellt man wohl am besten nach BOURSON (*J. pr. Ch.* 1. 25. 399) dar, indem man eine konzentrierte Lösung von Natriumbisulfit in eine Lösung von Kupfervitriol gieſst, die Flüssigkeit von der geringen Menge des entstandenen Niederschlages abfiltriert und dann allmählich gelinde erwärmt. Unter Entweichen von schwefligsaurem Gas scheiden sich die schön roten Krystalle ab. Nach RAMMELSBERG (*Poggend. Ann.* 67. 245) sind sie nicht Cuprosulfit, sondern ein Doppelsalz von Cuprosulfit und Cuprisulfit, welches mit 2 Mol. Wasser krystallisiert $Cu_2SO_3 + CuSO_3 + 2H_2O$, während sie nach MUSPRATT (*Ann.* 94. 243) nur schwefligsaures Kupferoxydul sein sollen.

[2] *D. R. P.* 130119 (1902).

beständiger ist, indem man 12 Teile Anisidin $C_6H_4<^{NH_2}_{O.CH_3}$ in 20 Teilen Alkohol und 27 Teilen 30 prozentiger Salzsäure löst und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 7 Teilen Natriumnitrit zwischen 0 und 10° diazotiert. Die Diazolösung wird mit 50 Teilen 25 prozentiger alkoholischer schwefliger Säure vermischt und dazu eine konzentrierte wässerige Lösung von 2,5 Teilen Kupfervitriol gefügt. In die auf 30° erwärmte Mischung trägt man dann langsam eine Natriumbisulfitlösung, enthaltend 14 Teile Bisulfit, unter Umrühren ein, und die Temperatur läfst man während dieser Zeit nicht unter 30° fallen, worauf man die Anisolsulfinsäure $C_6H_4<^{SO_2H}_{O.CH_3}$ in der für die Benzolsulfinsäure angegebenen Weise abscheidet. (Bemerkt sei, dafs man bei dieser Methode anstatt der 2,5 Teile Kupfervitriol auch die aus ihnen gewinnbare Menge Kupferoxydul verwenden kann.)

b) Ammoniumsulfit.

Das Ammoniumsulfit ist zur Gewinnung von Sulfosäuren besonders von Hemilian[1] empfohlen worden, weil es ihm zufolge die Gewinnung namentlich der meist sehr löslichen aliphatischen Sulfosäuren fast ohne Verlust gestattet. Von anderer Seite[2] ist der Ersatz des Ammoniumsulfits durch schwefligsaure Salze organischer Basen, wie schwefligsaures Anilin, Chinolin u. s. w. angeregt worden.

Schwefligsaures Ammon wird man sich nach Muspratt[3] durch Einleiten von feuchtem schwefligsaurem Gas und überschüssigem Ammoniak in absoluten Alkohol darstellen. Die Flüssigkeit erfüllt sich bald mit Krystallen des neutralen Salzes $(NH_4)_2SO_3 + H_2O$.

Zur Darstellung z. B. der Äthylsulfosäure kocht man nach Hemilian 20 g Jodäthyl mit einer Lösung von 20 g krystallisiertem Ammoniumsulfit in 40 ccm Wasser 6 Stunden am Rückflufskühler, worauf alles Halogenür gelöst ist. Alsdann wird mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem Bleioxyd bis zur Verflüchtigung allen Ammoniaks weiter gekocht. Das hierauf im Filtrat vom Jodblei befindliche äthylsulfosaure Blei wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und durch Sättigen der erhaltenen Lösung der freien Sulfosäure mit Bariumkarbonat und Abdampfen werden nunmehr 22 g äthylsulfosaures Barium statt der theoretischen 24 g erhalten.

Piria[4] konstatierte bereits im Jahre 1850, dafs schwefligsaures Ammon auf Nitrokörper unter Bildung von Sulfosäuren reagieren kann. Smit[5] erhitzte 60 g Nitrobenzol und 170 g Ammonsulfit nach Zusatz von 1 Liter absolutem Alkohol ca. 30 Stunden im Wasserbade. Um sein Gemisch alkalisch zu erhalten, fügte er Ammoniumkarbonat zu, welches sich beim Sieden allmählich zersetzte und krystallinisch im Kühler niederschlug, der dadurch öfters verstopft wurde. Nach beendigter Reaktion filtrierte er vom ausgeschiedenen Ammonsulfat ab, und beim Erkalten des Alkohols schossen Krystalle von sulfanilsaurem Ammon $C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3.NH_4}$ an.

---

[1] *Ann.* 168. 146. — [2] *D. R.-P.* 54390. — [3] *Ann.* 100. 269.
[4] *Ann.* 78. 31. — [5] *B.* 8. 1443.

c) Neutrales Natriumsulfit.

Auch die Verwendung von neutralem Natriumsulfit vermag unter den verschiedensten Bedingungen zu Sulfosäuren zu führen. Etwaige im Ausgangsmaterial enthaltene Nitrogruppen bleiben auch hierbei teils unverändert, teils werden sie reduziert, drittens werden sie manchmal durch Hydroxyl ersetzt, und viertens werden gerade sie eliminiert und durch die Sulfogruppe ersetzt, während neben ihnen vorhandene Chloratome, die man für leichter austauschbar erachten möchte, oftmals diese Prozesse überdauern.

Zur Gewinnung von Sulfosäuren der aliphatischen Reihe hat es Mayer[1] so benutzt, daſs er 2 Teile krystallisiertes Natriumsulfit, das im gleichen Gewicht Wasser möglichst vollkommen gelöst ist, in Druckflaschen füllte und 1 Teil äthylschwefelsaures Natrium zugab. Nach 4stündigem Erhitzen auf 100—120° wird der wieder erkaltete Inhalt in eine Schale entleert, in der die Hauptmenge des entstandenen Glaubersalzes auskrystallisiert. Das Filtrat von diesem wird zur Trockne gedampft und mit viel 96prozentigem Alkohol ausgekocht, in den das äthylsulfosaure Natrium übergeht. Doch sind nach weiteren Angaben[2]

$$\underset{\text{Äthylschwefelsaures Natrium}}{C_2H_5-SO_4Na} + Na_2SO_3 = \underset{\text{Äthylsulfosaures Natrium}}{C_2H_5-SO_3Na} + Na_2SO_4$$

entgegen der Meinung Mayers Einschluſsröhren nicht nötig, sondern man erhitzt z. B. 200 Teile methylschwefelsaures Natrium mit 300 Teilen Natriumsulfit und 450 Teilen Wasser 5 Stunden am Rückfluſskühler, worauf auch hier beim Erkalten das gebildete Glaubersalz gröſstenteils auskrystallisiert, und wie voranstehend weiter verfahren wird. Beim äthylschwefelsauren Natrium soll auf 110—120°, beim amylschwefelsauren auf 120—130° erhitzt werden.

Laubenheimer[3] fand, daſs Dinitrochlorbenzol bei mehrtägigem Kochen mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem schwefligsauren Natrium am Rückfluſskühler das Natriumsalz einer Nitrochlorbenzolsulfosäure nebst Natriumnitrit liefert.

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + SO_3Na_2 = C_6H_3Cl(NO_2)(SO_3Na) + NaNO_2.$$

Schon Piria[4] hat auch gezeigt, daſs α-Nitronaphtalin bei der Behandlung mit Ammoniumsulfit in seiner Nitrogruppe reduziert wird, während gleichzeitig eine Sulfogruppe in das Naphtylamin eintritt, ähnlich verhält sich hierbei das Dinitronaphtalin,[5] während Dinitroanthrachinon[6] nur reduziert wird. Nietzki[7] fand aber weiter, daſs m-Dinitrobenzol und seine Analogen sich wiederum der Piriaschen Beobachtung entsprechend verhalten, und so liefert dasselbe nach diesem Verfahren

---

[1] *B.* 23. 909. — [2] *D. R.-P.* 55007. — [3] *B.* 15. 597. — [4] *Ann.* 78. 31.
[5] *D. R.-P.* 79577. — [6] *D. R.-P.* 78772.
[7] *D. R.-P.* 86097 und *B.* 29. 2448.

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases} + 3\,H_2SO_3 = C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH_2\\SO_3H\end{cases} + 2\,H_2SO_4$$

eine Monosulfosäure des m-Nitranilins.

Da die Reaktion sich am leichtesten bei Anwendung neutraler Alkalisulfite vollzieht, wird in einem mit Rührer versehenen Kessel eine Lösung, welche 5 kg neutrales Natriumsulfit in 20—25 Litern Wasser enthält, erwärmt und unter lebhaftem Rühren 1,68 kg m-Dinitrobenzol in kleinen Portionen eingetragen. Sobald das Dinitrobenzol schmilzt, beginnt eine lebhafte Reaktion, welche meistens ein weiteres Erhitzen überflüssig macht. Nach einiger Zeit hat sich alles zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, welche auf Zusatz von 2,5—3 kg Salzsäure zur heifsen Lösung die neue Säure in gelblichen Nadeln abscheidet. Die Reaktion verläuft bei Verwendung von Dinitrotoluol $CH_3.NO_2.NO_2$ in den Stellungen 1, 2, 4 weniger leicht und glatt. Siehe auch weiterhin beim Natriumbisulfit die Mitteilungen WALTERS über die Reduktion von Nitrokarbonsäuren.

Wir erfahren im Abschnitt „Trennung isomerer Verbindungen", dafs eine quantitative Trennung von o- und p-Chlorbenzaldehyd mittels Sulfonierens möglich ist, indem unter geeigneten Bedingungen nur die Orthoverbindung sulfoniert wird. Nitriert man das Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd, so kann die Trennung auch mittels neutralen Sulfits erfolgen. Die Arbeit gestaltet sich dann folgender Art. 1 Teil technischer Monochlorbenzaldehyd,[1] enthaltend z. B. 58 % o-Chlorbenzaldehyd und 42 % p-Chlorbenzaldehyd wird in der Kälte in 5 Teilen Schwefelsäure von 66° B. gelöst, und unter Kühlen und Rühren mit 7,5 Teilen Salpeterschwefelsäure von 53,6 % HNO_3-Gehalt langsam versetzt, wobei die Temperatur 5° nicht übersteigen soll. Man läfst hierauf noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, giefst die Reaktionsmasse in Eiswasser, filtriert ab, schmilzt den aus m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd und unverändertem p-Chlorbenzaldehyd bestehenden Rückstand, für den eine zuverlässige direkte Trennung nicht bekannt ist, denn beide sind mit Wasserdämpfen flüchtig, wenn auch der p-Chlorbenzaldehyd leichter flüchtig ist, unter ein wenig Soda enthaltendem Wasser um, und verkocht ihn hierauf mit 2,5 Teilen Natriumbisulfitlösung von 35 %, welche vorher mit Sodalösung genau neutralisiert ist, eine Stunde lang am Rückflufskühler. Hierauf treibt man den p-Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf ab, wobei man ihn direkt in krystallinischer Form erhält. Die rückständige gelbe Lösung des m-nitrobenzaldehyd-o-sulfosauren Natriums

$$C_6H_3(CHO)(Cl)(NO_2) + Na_2SO_3 = C_6H_3(COH)(SO_3Na)(NO_2) + NaCl$$

erleidet beim Eindampfen eine teilweise Zersetzung. Sie wird daher zweckmäfsig direkt,[2] oder nach ihrer Überführung in m-Amido- oder m-Oxybenzaldehydsulfosäure zur Farbstoffdarstellung verwendet.

Weiter kann, während o-Chlorbenzaldehyd[3] erst bei höherer Temperatur und in geschlossenen Apparaten mit Natriumsulfit in Reaktion tritt,

[1] *D. R.-P.* 102745. — [2] *D. R.-P.* 94504. — [3] *D. R.-P.* 88952.

m-Chlornitrobenzaldehyd ($C_6H_3.CHO.Cl.NO_2$ = 1,2,5) in kürzester Zeit schon beim Kochen mit einer wässerigen Natriumsulfitlösung in offenen Gefäfsen in die m-Nitrobenzaldehydsulfosäure[1] übergeführt werden. Man neutralisiert hierzu 20 kg 40prozentige Natriumbisulfitlösung mit Soda, und erhitzt darauf mit 10 kg m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd so lange, d. h. ca. 10 bis 20 Minuten zum Kochen, bis aller Aldehyd in Lösung gegangen ist, worauf die entstandene gelbe Lösung des m-Nitro-o-sulfobenzaldehyds also am besten direkt weiter verarbeitet wird.

Im Anschlufs hieran sei mitgeteilt, dafs, wenn man 70 kg 40prozentige Natriumbisulfitlösung mit 100 Litern Wasser verdünnt, hierauf mit Natronlauge genau neutralisiert, und mit 100 kg o-p-Dichlorbenzaldehyd[2] in einem Druckkessel 9—10 Stunden auf 190—200° erhitzt, man nach dem Öffnen des Autoklaven eine Lösung des Natriumsalzes der Benzaldehyd-o-p-disulfosäure erhält. Diese wird

$$C_6H_3(CHO)(Cl)_2 + 2\,Na_2SO_3 = C_6H_3(CHO)(SO_3Na)_2 + 2\,NaCl$$

mit 10 kg Schwefelsäure versetzt, und bis zum Entfernen der überschüssigen schwefligen Säure gekocht, worauf die Disulfosäure sich aus der Lösung abscheidet.

Während hier also beide Chloratome gegen die Sulfogruppe ausgetauscht werden, ist das nun beim o-m-Dichlorbenzaldehyd[3] nicht der Fall, sondern man kommt von ihm

$$C_6H_3(CHO)(Cl)(Cl) \quad \text{zur} \quad C_6H_3(CHO)(SO_3H)(Cl)$$

Chlorbenzaldehydsulfosäure, indem nur das orthoständige Chloratom in Reaktion tritt.

Einen Teil dieser Benzaldehydsulfosäuren[4] kann man auch durch direktes Sulfonieren gewinnen, aber die vorangehenden Methoden sind weit bequemer, und bei der aufserordentlichen Verwendbarkeit des Benzaldehyds für Synthesen, bieten diese Abkömmlinge ein bedeutendes Interesse, da sie das Hinübernehmen von Sulfogruppen in die neuen Körper bei Kondensationen aller Art ermöglichen.

Auch in der Parastellung zur acetylierten Amidogruppe befindliches Brom wird bei höherer Temperatur durch neutrale oder saure schwefligsaure Salze gegen die Sulfogruppe ausgetauscht. Denn wenn man 53,5 kg Parabromacetanilid (oder die entsprechende Menge p-Chloracetanilid) mit 250 Litern Wasser und 63 kg neutralem Natriumsulfit mehrere Stunden im Autoklav auf 160 bis 200° erhitzt, so bildet sich nach der Gleichung

---

[1] *D. R.-P.* 94504. — [2] *D. R.-P.* 98321. — [3] *D. P.-R.* 91818.
[4] *D. R.-P.* 91315.

$$\text{NH.CO.CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Br} + \text{NaSO}_3\text{Na} = \text{NaBr} + \text{NH.CO.CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$$

acetanilidsulfosaures Natrium. Man dampft den Inhalt des Druckgefäfses zur Trockne und entzieht dem Rückstand das Bromnatrium durch ein- bis zweimaliges Auskochen mit Alkohol, worauf reines acetanilidsulfosaures Natrium zurückbleibt.

Die Benzol-p-disulfosäure war noch technisch unzugänglich gewesen, und so auch ihr Nitroprodukt bezw. Amidoprodukt $C_6H_3\begin{cases} SO_3H\ (1) \\ NH_2\ (3) \\ SO_3H\ (4) \end{cases}$, als man schon die beiden Isomeren $C_6H_3\begin{cases} NH_2\ (1) \\ SO_3H\ (2) \\ SO_3H\ (4) \end{cases}$[1] und $C_6H_3\begin{cases} SO_3H\ (2) \\ SO_3H\ (4) \\ NH_2\ (5) \end{cases}$[2] längere Zeit kannte.

Zur ersten technisch noch fehlenden Säure kam man dann durch Einwirkung von Sulfit auf p-chlor-m-nitrobenzolsulfosaures Natrium. 26 kg des Natriumsalzes[3] werden dazu in 50 Litern Wasser gelöst, mit 30 kg krystallisiertem Natriumsulfit versetzt und 1—2 Stunden unter Rückflufs gekocht. Beim Erkalten scheidet sich bereits

$$\text{SO}_3\text{Na-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{SO}_3\text{Na-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{-SO}_3\text{Na} + \text{NaCl}$$

das Natriumsalz der Nitrobenzoldisulfosäure aus, dessen Menge man durch Kochsalzzusatz erhöhen kann. Das Salz läfst sich gut aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Seine Reduktion mit Essigsäure und Eisenpulver lernten wir schon Seite 955 kennen.

Wie das neutrale Sulfit durch doppelte Umsetzung zur Einführung des Sulforestes auch in Seitenketten dienen kann, zeigen uns folgende Verfahren. Man erhitzt 1 Mol. ω-Chloracetanilid[4] mit 1 Mol. Natriumsulfit in wässeriger Lösung zum Kochen. Das in Wasser sehr schwer lösliche ω-Chloracetanilid löst sich dabei ziemlich rasch auf, und wenn dies vollständig eingetreten ist, wird kochend heifs filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten das Natriumsalz der ω-Acetanilidsulfosäure aus.

$$C_6H_5.NH{-}CO.CH_2Cl + NaSO_3Na = NaCl + C_6H_5.NH{-}CO.CH_2{-}SO_3Na.$$

Werden Chlor- oder Bromkoffein[5] mit wässeriger neutraler Natriumsulfitlösung am Rückflufskühler oder im Autoklaven erhitzt, so bildet sich koffeinsulfosaures Natrium als ein in Wasser leicht, in Alkohol unlösliches Pulver.

Ungesättigte Verbindungen vermögen direkt neutrales Sulfit zu addieren und so in gesättigte Sulfosäuren überzugehen.

---

[1] *Ann.* 100. 164 und 198. 17. — [2] *Ann.* 188. 167. — [3] *D. R.-P.* 77192.
[4] *D. R.-P.* 79174. — [5] *D. R.-P.* 74045.

Wie VALET[1] mitteilt, hat STRECKER zuerst die Beobachtung gemacht, dafs sich die Zimtsäure beim Erwärmen mit einer Lösung von neutralen schwefligsauren Alkalien mit ihnen zu einer Verbindung vereinigt, in welcher weder Zimtsäure noch schweflige Säure direkt nachweisbar sind. Er übertrug ihm die Untersuchung der entstehenden Produkte. Dazu wurde reine Zimtsäure (1 Mol.) mit einer Lösung von 1 Mol. neutralem schwefligsaurem Kalium und der zehnfachen Menge Wasser ungefähr 12 Stunden lang am Rückflufskühler gekocht. Die Zimmtsäure hatte sich rasch gelöst, und nach der angegebenen Zeitdauer krystallisierte die Lösung nicht mehr. Jedoch fiel jetzt auf Essigsäurezusatz bald ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, der sich als das Kaliumsalz der Phenylsulfopropionsäure erwies.

$$C_6H_5-CH=CH-COOH + K_2SO_3 = C_6H_5-CH_2-CH<\begin{matrix}SO_3K\\COOK\end{matrix}.$$

Als MESSEL[2] 23 g Maleinsäure mit 110 ccm einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium (aus 100 g K_2CO_3 und 400 ccm Wasser durch Einleiten von SO_2 bereitet) mehrere Stunden lang in einer Retorte am Rückflufskühler kochte, schieden sich beim Erkalten Krystalle von saurem sulfobernsteinsaurem Kalium aus

$$\begin{matrix}CH-COOH\\ \|\\ CH-COOH\end{matrix} + K_2SO_3 = \begin{matrix}CH_2-COOH\\ |\\ CH<\begin{matrix}COOK\\SO_3K\end{matrix}\end{matrix}.$$

d) Saures Natriumsulfit.

Saures Natriumsulfit liefert sowohl eigentliche Sulfosäure als auch Additionsprodukte an Aldehyde und Ketone, die zumeist wieder leicht spaltbar sind. Den Verlauf beider Arten von Reaktionen wollen wir hier erörtern.

Das saure Natriumsulfit vermag ganz wie die freie schweflige Säure manche Hydrole in Sulfosäuren (siehe Seite 1108) überzuführen. Kocht man z. B. 20 g Tetramethyldiamidobenzhydrol[3] mit etwa 150 g ca. 30 prozentiger Bisulfitlösung so lange am Rückflufskühler, bis Auflösung erfolgt ist, so hat sich folgende Umsetzung vollzogen.

$$SO_2<\begin{matrix}H\\ONa\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4.N.(CH_3)_2\\C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}H\\NaO_3S\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4.N.(CH_3)_2\\C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Dabei ist zu beachten, dafs bei dieser Umsetzung das Natriumsalz einer Sulfosäure aus der aliphatischen Reihe entsteht, indem die Sulfogruppe am Methankohlenstoffatom sitzt. Seine noch heifse Lösung wird mit Kochsalz gesättigt, und das beim Erkalten auskrystallisierende Salz, das tetramethyldiamidodiphenylmethansulfosaure Natrium durch Absaugen gewonnen.

Dafs konzentrierte und verdünnte Lösungen von Sulfiten nicht immer zum gleichen Produkt führen, wenn im Ausgangsmaterial Halogen vorhanden ist, zumal wenn sie bald neutral bald sauer zur Verwendung kommen, hat STENHOUSE beim Bromanil konstatiert, und haben GRAEBE und WELTNER[4]

---

[1] *Ann.* 154. 63 (1870). — [2] *Ann.* 157. 15. — [3] *D. R.-P.* 67434.
[4] *Ann.* 263. 38.

bei ihm genauer festgestellt. Konzentrierte Lösungen von Kaliumsulfit liefern als Hauptprodukt thiochronsaures Kalium

$$C_6Br_4O_2 + 5K_2SO_3 + H_2O = C_6.OH(SO_4K)(SO_3K)_4.4KCl + KOH.$$

Wendet man aber verdünnte Lösungen von Bisulfit an, so entsteht das Salz der Dibromhydrochinondisulfosäure. 1 g Bromanil wurde in 40 ccm einer Lösung, welche 2,8 g Kaliumsulfit enthielt, eingetragen, und schwach erwärmt; hernach wurde die Temperatur gesteigert, bis alles Bromanil gelöst war, worauf sich nach dem Eindampfen dibromhydrochinondisulfosaures Kalium ausschied.

$$C_6Br_4O_2 + 3KHSO_3 + H_2O = C_6Br_2(OH_2)(SO_3K) + HKSO_4 + 2HCl.$$

Aus dem vorangehenden (Seite 1113) wissen wir, dafs PIRIA[1] schon fand, dafs Nitronaphtalinderivate durch schwefligsaures Alkali in Amidosulfosäuren übergehen können, und dafs NIETZKI[2] zeigte, wie in der Benzolreihe entsprechendes vorkommt, indem Dinitrokohlenwasserstoffe so in Nitroamidosulfosäuren überführbar sind. Aber p-Nitrotuol z. B. verhält sich anders und giebt auf diesem Wege nur Toluidin und keine Sulfosäure. Doch fand später WALTER,[3] dafs trotz dieser Beobachtung p-Nitrobenzoesäure eine Sulfosäure liefert, folglich kann die besetzte p-Stelle den Grund der Nichtsulfonierbarkeit nicht abgeben. Weiter liefse sich denken, dafs die Schwerlöslichkeit des p-Nitrotoluols eine Rolle spiele. Doch kann es dieses ebenfalls nicht sein, da die leicht lösliche o-Nitrototuol-p-sulfosäure, bei der zudem die Parastelle gegenüber der Nitrogruppe frei ist, gleichfalls keine Toluidindisulfosäure giebt, sondern einfach bei lebhaftem Reaktionsverlauf zur Monosulfosäure reduziert wird. Somit sind also speziell die Nitrokarbonsäuren besonders leicht in Amidokarbonsulfosäuren überzuführen. Giebt man festes oder flüssiges Natriumsufit zu einer konzentrierten heifsen Lösung des Salzes einer Nitrokarbonsäure, so tritt eine heftige Reaktion ein, deren Resultat auch hier die Reduktion der Nitrogruppe ist, aber unter gleichzeitigem Eintritt von ein oder zwei Sulfogruppen. Diese Einwirkung findet in dem angegebenen Sinne selbst in alkalischer Lösung statt, wenn z. B. die sodaalkalische Lösung von m-nitrobenzoesaurem Natrium mit einer ebenfalls durch Soda alkalisch gemachten Lösung von Natriumsulfit versetzt und einige Zeit für sich und nachträglich mit einer Mineralsäure gekocht wird. Selbst wenn hierbei kein Sulfitüberschufs genommen wurde, so dafs nicht etwa an eine erst nachträgliche Reduktionswirkung beim Kochen mit Säure zu denken ist, erhält man Mono- und auch Disulfosäuren, ja von letzteren entstehen in ursprünglich alkalischer Lösung mehr als in neutraler oder saurer Lösung.

Man verfährt etwa derart, dafs man 25 Teile m-nitrobenzoesaures Natrium in 50 Teilen Wasser kochend löst, und so langsam mit 40 Teilen Natriumbisulfitlösung von 30 $^0/_0$ SO_2-Gehalt versetzt, dafs die Flüssigkeit nicht zum Überschäumen kommt, aber auch bei abgestelltem Dampf im Kochen bleibt. Nach beendeter Hauptreaktion wird sechs Stunden weiter erhitzt, worauf nochmals 50 Teile Wasser und ebensoviel Salzsäure zugefügt werden. Ist die schweflige Säure fortgekocht, so wird die erkaltete Masse filtriert und geprefst. Auf diese Weise erhält man die m-Amidobenzoemonosulfosäure, während eine

---

[1] *Ann.* 78. 31 (1851). — [2] *B.* 29. 2448. — [3] *D. R.-P.* 109487.

geringe Menge derselben und die gebildete Disulfosäure in die Abfalllaugen gehen. Will man letztere darstellen, so werden 25 Teile m-nitrobenzoesaures Natrium in 250 Teilen Wasser gelöst und erhitzt. Während des Kochens läfst man eine mit Soda alkalisch gemachte Lösung von 50 Teilen Natriumbisulfit in 150 Teilen Wasser einlaufen und erhält 12 Stunden im Kochen, so dafs sich das Flüssigkeitsvolumen auf die Hälfte reduziert. Man versetzt nun mit 65 Teilen Salzsäure, kocht die schweflige Säure weg, läfst erkalten, filtriert etwas Monosulfosäure ab und verwendet das Filtrat direkt zur Herstellung von Azofarbstoffen, da sich die Disulfosäure nicht abscheiden, auch nicht von den in der Lösung befindlichen Salzen trennen läfst.

Kocht man, wie weiter gefunden wurde, 100 Teile o- oder p-Nitrosalicylsäure[1] mit 100 Teilen Natriumbisulfit, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, so hat man auch hier in der Lösung die erwartete Amidosulfosalicylsäure. Zu ihrer Abscheidung säuert man mit Salzsäure an, kocht auch hier die schweflige Säure fort, worauf sie beim Abkühlen sich ausscheidet.

Läfst man Bisulfitlösungen auf $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalinlösungen wirken, so werden nicht nur die beiden Nitrogruppen reduziert, sondern zugleich treten drei Sulforeste ins Molekül und man bekommt eine Naphtylendiamintrisulfosäure.[2]

$$\begin{matrix} O_2N \\ O_2N \end{matrix}\!\!>C_{10}H_6 + 6\,H_2SO_3 = \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>C_{10}H_3\!\!<\!\begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \\ SO_3H \end{matrix} + 3\,H_2SO_4 + H_2O\,.$$

Geht man aber von der $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure aus, so erhält man glatt die $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure.[3] Hier wird somit eine Nitrogruppe reduziert, eine zweite gleichzeitig durch Hydroxyl ersetzt. Dazu erhitzt man 200 kg Natriumsalz der Dinitronaphtalindisulfosäure in einem verbleiten Druckkessel mit 400 Litern Wasser und 1100 kg 40prozentiger Natriumbisulfitlösung unter Rühren auf 100—150°, bis in einer herausgenommenen Probe keine Zunahme von Amidonaphtoldisulfosäure mehr zu konstatieren ist. Die Masse wird hierauf in ca. 1000 Liter Wasser eingetragen, schwach alkalisch gemacht, und nach der Filtration mit einer Mineralsäure angesäuert, worauf sich die neue Säure in Krystallen ihres sauren Natriumsalzes abscheidet. Arbeitet man in offenen Gefäfsen, so tritt nach längerem Erhitzen auf 90—100° ebenfalls völlige Lösung ein, worauf Salzsäure das gleiche Salz ausfällt. Arbeitet man statt mit saurem, mit neutralem Natriumsulfit, wobei man längere Zeit am Rückflufskühler kochen mufs, so tritt ebenfalls unter starker Ammoniakentwickelung bald völlige Lösung ein, worauf nach beendigter Gasentwickelung Salzsäurezusatz wiederum das gleiche Salz liefert.

Auch in der Anthracenreihe kann man mittels Bisulfits zu Sulfosäuren kommen. So liefert Diamidoanthrachinon durch Zusammenschmelzen bei 150 bis 160° mit der drei- bis vierfachen Menge Oxalsäure ein Oxalat, dafs durch Nitrieren (siehe Seite 1088) in konzentrierter Schwefelsäure das acylierte Dinitrodiamidoanthrachinon giebt. Kochen mit Sodalösung liefert bereits das freie Dinitroprodukt. Dieses läfst sich dann folgender Weise in Tetramidoanthrachinonsulfosäuren[4] überführen. Ein Teil von ihm wird mit vier bis fünf Teilen Natriumbisulfitlösung am Rückflufskühler gekocht, bis in einer filtrierten Probe kein Dinitroderivat mehr nachweisbar ist, durch Versetzen der Lösung

[1] *D. R.-P.* 123115. — [2] *D. R.-P.* 79577. — [3] *D. R.-P.* 113944.
[4] *D. R.-P.* 126804.

mit überschüssiger Mineralsäure wird das entstandene Gemisch isomerer Tetramidoanthrachinonsulfosäuren abgeschieden, die leicht in Pyridin und Anilin löslich sind.

Dafs auch festes Bisulfit verwendbar ist, ersehen wir daraus, dafs WILLGERODT[1] zur Trinitrobenzolsulfosäure in Form ihres Natriumsalzes kam, als er eine alkoholische Pikrylchloridlösung mit einem Überschufs von festem saurem Natriumsulfit, das durch fast völliges Eindampfen einer mit schwefliger Säure übersättigten Sodalösung auf dem Wasserbade erhalten war

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + Na_2SO_3 = C_6H_2(NO_2)_3SO_3Na + NaCl$$

einige Zeit zum Kochen erhitzte.

Die direkte Darstellung einer leicht löslichen Sulfosäure des Anthragallols

$$C_{14}H_7(OH)_3$$

war lange Zeit nicht gelungen. Man kam zuerst mittels Bisulfits[2] zu ihr, indem 10 kg einer 10prozentigen Paste des aus β-Amidoalizarin durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser entstehenden Bromanthragallols[3] mit 30 kg Bisulfitlauge von 40° B. einige Zeit zum Kochen erhitzt wurden, bis der gröfste Teil in Lösung gegangen war. Durch Abfiltrieren trennte man vom unveränderten Bromid. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein Teil des Natriumsalzes der Sulfosäure krystallinisch ab, der Rest kann durch Aussalzen völlig isoliert werden, und Umkrystallisieren aus Wasser liefert reines anthragallolsulfosaures Natrium.

Auch die Reaktion, mittels gleichzeitiger Einwirkung von Formaldehyd und Bisulfit zu Methylsulfosäuren der Benzolreihe zu kommen, ist auf die Anthracenreihe übertragbar. Man erhält nämlich, wenn man Phenole[4] mit Formaldehyd und Bisulfit zusammenbringt, die Methylsulfosäuren der betreffenden Phenole. Im Anschlufs daran wurde also weiter gefunden, dafs sich die Amidoanthrachinone und ihre Derivate z. B. die Amidooxyanthrachinone und ihre Sulfosäuren entsprechend verhalten, indem hier der Methylsulfosäurerest in die Amidogruppe eintritt. So bildet sich aus dem 1,5-Diamidoanthrachinon[5] eine Sulfosäure von folgender Konstitution, wenn man

$$HO_3S.H_2C{-}HN{-}C_{14}H_6O_2{-}NH{-}CH_2.SO_3H \quad (CO, CO)$$

[1] *J. pr. Ch.* 2. 32. 117. — [2] *D. R.-P.* 125575.
[3] Siehe Näheres darüber im *D. R-P.* 126015. — [4] *D. R.-P.* 87335.
[5] *D. R.-P.* 112115.

100 kg einer 10prozentigen Paste von 1,5-Diamidoanthrachinon mit 300 Litern Wasser, 10 kg 40prozentige Formaldehydlösung, 20 Liter 40prozentige Natriumbisulfitlösung und 40 Liter rauchende Salzsäure von 33 % Gehalt unter gutem Umrühren auf ca. 50—60° so lange erwärmt, bis alles oder fast alles Diamidoanthrachinon mit roter Farbe in Lösung gegangen, was nach verhältnismäfsig kurzer Zeit der Fall ist, worauf man aus dem Filtrat die neue Verbindung mit Kochsalz oder Chlorkalium aussalzt. Genau wie 1,5-Diamidoanthrachinon verhalten sich auch seine Isomeren, das 1,8- und das 1,7-Derivat.

Nach SPIEGEL[1] zeigen viele Azofarbstoffe die Eigenschaft, sich mit Bisulfiten zu Sulfosäuren zu vereinigen. Azobenzol selbst wurde von ihm mit einem beträchtlichen Überschufs von Ammonbisulfit und Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs geht alles in Lösung, schliefslich erstarrt aber das Ganze durch abgeschiedene Krystalle, die sich als das Ammonsalz einer Monosulfaminsäure des Benzidins erweisen.

$$NH_2.C_6H_4.C_6H_4N{<}{}^{H}_{SO_3H}.$$

Die Reaktion bleibt also in diesem Falle nicht bei der Addition stehen, sondern bewirkt auch noch eine Umlagerung analog derjenigen, zu welcher das Azobenzol, bezw. Hydrabenzol an sich neigen.

(Verhalten von Aldehyden und Ketonen.)

Wir kommen nun zur Eigenschaft der Aldehyde und Ketone, durch Addition von Natriumbisulfit Oxysulfosäuren zu liefern, die allerdings meist so leicht zersetzlich sind, dafs man diese krystallisierenden Verbindungen häufig nur zur Reinigung des Ausgangsmaterials verwendet, zu welchem Zwecke sie aber auch, wenn sie nicht krystallisieren, (siehe Seite 1124) dienen können. BERTAGNINI[2] hat diese Reaktion der Aldehyde aufgefunden,

$$CH_3{-}CHO + HNaSO_3 = CH_3{-}CH{<}{}^{OH}_{SO_3Na},$$

und die gleiche Eigenschaft der Ketone konstatierte LIMPRICHT[3]

$${}^{CH_3}_{CH_3}{>}CO + HNaSO_3 = {}^{CH_3}_{CH_3}{>}C{<}{}^{OH}_{SO_3Na}.$$

Bemerkt sei, dafs aber hochmolekulare Ketone eine derartige Doppelverbindung öfters nicht geben.

Diese Reinigungsmethode namentlich von Aldehyden ist für viele von diesen lange Zeit die einzig anwendbare geblieben, wenn es sich um irgendwie gröfsere Mengen derselben handelte, siehe aber eine neuere Methode Seite 792. Sie ist auch bei recht komplizierten Aldehyden verwendbar, bei denen andererseits auch verhältnismäfsig feste Bindung eintritt. Als z. B. WOLFFENSTEIN[4] salzsauren α-Propylamidovaleraldehyd (1 g) mit der molekularen Menge Natriumbisulfit (1,8 g 40prozentige Lösung) versetzte, trat eine ölige Abscheidung ein. Nach mehrstündigem Stehenlassen verwandelte sie sich

[1] *B.* 18. 1481. — [2] *Ann.* 85. 271. — [3] *Ann.* 93. 238.
[4] *B.* 28. 1463.

in weifse Nadeln. Ausbeute: 0,8 g, Die mit Wasser gut ausgewaschenen Nadeln enthielten kein Chlor und keine schweflige Säure mehr, sie reagierten sauer und waren im stande, Kohlensäure auszutreiben.

Ebenso teilen TIEMANN und SEMMLER[1] mit, dafs die leicht erhältliche und gut krystallisierende Doppelverbindung des Citrals mit Natriumbisulfit ein eigenartiges Verhalten zeigt. Sie geht unter Erwärmen wieder in Lösung, wenn man sie einige Zeit bei nicht allzu niedriger Temperatur mit der Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hat, in Berührung läfst. Es entsteht dabei ein Natriumsalz einer Sulfosäure, aus welchem Citral durch die Karbonate und Hydrate der Alkalimetalle nicht mehr abzuscheiden ist. Wie es scheint, reagieren Ketone oder Aldehyde, welche die Karbonylgruppe mit einem doppeltgebundenen Kohlenstoffatom verknüpft enthalten, mit Natriumbisulfit allgemeiner in dieser Weise. Auf einen entsprechenden Fall hat LOOFT[2] aufmerksam gemacht.

Oft hängt auch die Ausscheidung der Doppelverbindung von den Versuchsbedingungen ab. So konnten BECKMANN und PLEISSNER[3] keine solche Verbindung beim Pulegon erhalten. BAEYER[4] kam aber zu ihr, als 100 ccm Oleum Pulegii mit 200 ccm Bisulfitlösung und 50—60 ccm Alkohol hingestellt wurden. Nach 10 Tagen war das Ganze zu einem Krystallkuchen erstarrt.

LUDWIG[5] erhielt durch Sättigen einer Lösung von 1 Teil Methyläthylakrolein in 3 Teilen Wasser mit SO_2, welche Lösung er im Einschlufsrohr auf 80° erhitzte, also sogar mittels freier schwefliger Säure, eine Sulfosäure von der Formel $C_6H_{12}O(SO_3H)$. Nach ihm vereinigen sich speziell ungesättigte Aldehyde sehr leicht mit Natriumbisulfit zu Sulfosäuren.

Nach PINNER[6] löst sich Mesityloxyd bei längerem Stehen mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit auf und geht in das Salz einer Isopropylacetonsulfosäure über

$$(CH_3)_2{-}C{=}CH{-}CO{-}CH_3 + HNaSO_3 = (CH_3)_2{-}C(NaSO_3){-}CH_2{-}CO{-}CH_3\,,$$

und Phoron $C_9H_{14}O$ löst seine beiden doppelten Verbindungen und geht in $C_9H_{16}O(NaSO_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$ über.

$$\begin{matrix}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}{>}C{=}CH\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad CO \\ \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}{>}C{=}CH\diagup\end{matrix} + 2.HNaSO_3 = \begin{matrix} \qquad\qquad SO_3Na \\ \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}{>}CH{-}CH\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad CO \\ \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}{>}CH{-}CH\diagup \\ \qquad\qquad SO_3Na\end{matrix}$$

Erwärmt man 1 Molekül o-Nitrophenylmilchsäureketon[7] mit 1 Molekül Natriumbisulfit, so findet bei 50—55° fast augenblicklich Lösung statt, während oberhalb dieser Temperatur das gelöste Keton sich emulsionsartig wieder abscheidet. Die klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Paste von kleinen Kryställchen; die letzteren sind in dieser Form, sowie auch nach dem Trocknen in kaltem Wasser leicht löslich.

---

[1] *B.* 26. 2710. — [2] *Ann.* 275. 377. — [3] *Ann.* 262. 1. — [4] *B.* 28. 652.
[5] *M. Ch.* 9. 661. — [6] *B.* 16. 1727. — [7] *D. R.-P.* 73377.

Zur Reinigung des Diketohexamethylens verfuhr FEIST[1] so, dafs er die wässerige, noch unreine Lösung desselben mit Natriumbisulfit schüttelte, mit dem sich das Diketon in der Lösung vereinigt. Doch bleibt diese Doppelverbindung gelöst. Zur Beseitigung von Verunreinigungen wurde die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, und nun die Bisulfitdoppelverbindung wieder in ihre Bestandteile zerlegt.

Für gewöhnlich erfolgt die Wiedergewinnung von Aldehyden oder Ketonen aus den Doppelverbindungen so, dafs man sie durch Kochen mit Lösungen von neutralem oder saurem Natriumkarbonat zerlegt. Aber zur Gewinnung des oben erwähnten Pulegons z. B. wendet man am besten Kalilauge an, weil Soda zu langsam wirkt, zieht mit Äther aus und destilliert den Rückstand im Vakuum. Auch HERZIG[2] konnte aus der Doppelverbindung des Tiglinaldehyds den Aldehyd nicht durch Natriumkarbonat, sondern erst durch Barythydrat gewinnen. FEIST hinwiederum spaltete die Doppelverbindung des Diketohexamethylens durch längeres Kochen mit Schwefelsäure am Rückflufskühler, worauf er die Lösung genau mit Soda neutralisierte unter Vermeidung jeden Überschusses, der sofort Braunfärbung veranlafst. Durch Ausfrieren und Abfiltrieren wird der gröfste Teil des Natriumsulfats entfernt, worauf man die Flüssigkeit mit Ammonsulfat sättigt und 8—10mal mit Chloroform extrahiert. Dieses hinterläfst einen Rückstand, aus dem allmählich das Diketohexamethylen auskrystallisiert.

Äthionsäureanhydrid und -chlorhydrin.

Für Sulfonierungszwecke sind auch das Äthionsäureanhydrid und Äthionsäurechlorhydrin[3] empfohlen worden. Insbesondere sollen Sulfosäuren der Rosanilinfarbstoffe so erhalten werden, dafs man sie mit 3—4 Teilen der genannten Verbindungen bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit einige Zeit auf 100° erhitzt. Man erhält Äthionsäureanhydrid durch Vereinigen von Schwefelsäureanhydrid mit Äthylen $C_2H_4S_2O_6$, und Äthionsäurechlorhydrin bekommt man nach PURGOLD,[4] wenn man bei 0° auf Schwefelsäureanhydrid Chloräthyl leitet. Hierbei verflüssigt sich ersteres nach und nach. Nach dem Erhitzen auf 100° schüttet man die Flüssigkeit tropfenweise in Wasser von 0°, wobei sich ein schweres Öl abscheidet, welches mit wasserfreiem Kupfersulfat[5] getrocknet wird. Ausbeute 600 g aus 2000 g SO_3. Dies Öl wird im Vakuum rektifiziert und liefert das im luftverdünnten Raume bei 80—82° siedende $C_2H_4<{SO_2Cl \atop SO_4H}$ in reinem Zustande.

Im Vorangehenden finden wir Näheres über folgende Sulfosäuren:

[1] *B.* 28. 740. — [2] *M. Ch.* 3. 119. — [3] *D. R.-P.* 19847.
[4] *Z. Ch.* 1868. 669, siehe auch *J. pr. Ch.* 2. 19. 253. — [5] *B.* 6. 502.

Trennung isomerer sowie sonstiger nahestehender Verbindungen.

Allgemeines.
Trennung mittels Sulfonierens.
Trennung von Gemischen von Säuren.
Trennung von Gemischen von Basen.
Trennung isomerer u. s. w. Nitrokörper.
Trennung von Phenolen und nahestehenden Alkoholen.

Schon in den vorangehenden Abschnitten finden wir im Buche öfters Zerlegungen von Gemischen isomerer oder sonst einander nahestehender Körper in ihre Bestandteile, so namentlich im Abschnitt über Darstellung von Salzen und Alkaloiden, wo z. B. die Trennung des Citronellals vom Citral mittels Citronellalbariumsulfits sowie die des Likorins vom Sekasinin nebst dem Nachweis angegeben ist, daſs sich weitere Alkaloide im Ausgangsmaterial nicht finden. Auch im vorangehenden Abschnitt finden wir z. B. ausführliches darüber in der Abteilung über die Gewinnung der Sulfosäuren aus Reaktionsgemischen (Seite 1098). Trotzdem schien es angebracht, weitere Methoden zur Trennung solcher Gemische hier um ihrer selbst willen zu bringen, und manches anzuführende technisch verwendete Verfahren läſst sich gewiſs auch auf die Laboratoriumspraxis übertragen. Bei diesen Trennungen kommt es also kaum darauf an, aus einem beliebigen Gemisch mit anderen Körpern nur einen Körper zu isolieren, die Methoden hierzu sind von uns ausführlich namentlich in den beiden Abschnitten „Krystallisation“ sowie „Acylieren, Benzenylieren u. s. w.“ dargelegt worden, sondern hier handelt es sich fast stets darum, von mehreren im Gemisch vorhandenen isomeren Körpern jeden für sich womöglich quantitativ als solchen oder in Form einer nahestehenden Verbindung, wie z. B. einer Sulfosäure, die ihrerseits hernach womöglich wieder leicht spaltbar ist, zu gewinnen.

Besonderes Interesse scheint dem Verfasser die Trennung isomerer nitrierter Körper, wie man sie durch direktes Nitrieren so oft erhält, zu verdienen. Ist man erst zu reinen Nitrokörpern gelangt, so kann man ja über die Diazoverbindung hinweg die verschiedensten Reste an die Stelle ihrer Nitrogruppe bringen, und erhält immer wieder einheitliche von Isomeren freie Abkömmlinge, wie wir das zuletzt in Bezug auf die Sulfogruppe im Abschnitt „Sulfonieren“ sahen, wo dieser Weg über die Sulfhydrate oder die Sulfinsäuren führt. Aber bisher ist nicht gerade hervorragend viel auf dem Gebiete der Trennungen isomerer Nitrokörper gearbeitet. Dabei ist zu bedenken, daſs bei geschickter Leitung mancher Nitrierungen auch möglich ist, sogleich nur eines oder möglichst viel von dem einen gewünschten Isomeren zu gewinnen, was dessen spätere völlige Reindarstellung sehr erleichtern muſs. Es sei hier an die Darstellung des Orthonitroanilins aus Oxanilid (siehe Seite 774) erinnert.

Öfters genügt zur Trennung Isomerer der Unterschied ihrer Löslichkeit oder der eines ihnen nahestehenden Derivats in einem geeigneten Lösungsmittel, so dafs schon einfaches Umkrystallisieren den Zweck erreichen läfst. So kommt man zu reinen Nitrozimtsäuren über ihre Äthylester. Rohe Nitrozimtsäure, wie man sie durch Eintragen von Zimtsäure in starke Salpetersäure bei niedriger Temperatur u. s. w. erhält, wird dazu nach BEILSTEIN und KUHLBERG[1] mit starkem Alkohol übergossen und mit salzsaurem Gas verestert. Fällen mit Wasser führt zur Abscheidung einer Mischung von Para- und Metanitrozimtsäureester. Nach dem Lösen des Gemisches in möglichst wenig siedendem Alkohol fällt beim Erkalten der Paraester aus, und nach dem Verdunsten der Mutterlauge im Wasserbade nimmt man den Rückstand mit kaltem Äther auf. Die filtrierte Ätherlösung hinterläfst den Metaester als allmählich erstarrendes Öl. Aber natürlich versagt das einfache Umkrystallisieren noch weit häufiger bei derartigen Trennungen als es für sie anwendbar ist. Doch sei darauf hingewiesen, dafs nach ERDMANN[2] für Alkalisalze isomerer Säuren namentlich der Methylalkokol als Krystallisationsmittel in Betracht zu ziehen ist. Denn wenn auch die Scheidung von isomeren Alkali- oder Erdalkalisalzen in wässeriger Lösung meist wenig aussichtsvoll ist, indem nur eine geringe Zahl von ihnen im Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich sein wird, wie er es z. B. beim 1-nitronaphtalin-5-sulfosaurem Calcium, 1-nitronaphtalin-6-sulfosaurem Ammonium, 1-naphtylamin-8-sulfosaurem Natrium, 1-naphtylamin-2-sulfosaurem Calcium oder Natrium fand, so erweist sich schon die Scheidung mittels absolutem oder wasserhaltigem Äthylalkohol nach ihm recht fruchtbar. Als ein weit ausgezeichneteres Scheidungsmittel namentlich für Calcium- und Natriumsalze kommt also noch der Methylalkohol hinzu, was wohl nicht nur speziell von Naphtalinabkömmlingen gelten wird, auf die sich besonders ERDMANNS Arbeiten beziehen. Die Mehrzahl der naphtalinsulfosauren Calciumsalze, auch der in absolutem Äthylalkohol unlöslichen, löst sich z. B. in siedendem Methylalkohol leicht auf; einige wenige sind aber in Methylalkohol ganz unlöslich. Für die Isolierung der Salze dieser Säuren ist daher die Extraktion mit Methylalkohol von unschätzbarem Werte, selbst aus den scheinbar verzweifeltsten Gemischen werden sie nach dieser Methode meist direkt in ganz reinem Zustande erhalten.

Weiter ist die Abscheidung von festen Isomeren aus ihren flüssigen Begleitern in Betracht zu ziehen. So kommt unter den Produkten der Teerdestillation ein Gemisch der beiden Methylnaphtaline vor, von denen das eine krystallisiert, das andere nicht. Das Gemisch siedet zwischen 239 und 243^{0}, somit ist eine Trennung der Isomeren durch fraktionierte Destillation nicht möglich. Die Reindarstellung des festen Methylnaphtalins, welches die β-Verbindung ist, macht weiter keine Schwierigkeit. Die Befreiung der flüssigen α-Verbindung von der gelösten β-Verbindung gelang aber erst WENDT,[3] nachdem er eine Methode gefunden hatte, welche Öle vollständig von gelösten krystallinischen Substanzen frei zu machen gestattet, während man sich im allgemeinen nur gelöste krystallinische Substanzen aus Ölen rein zu gewinnen bemüht hat.

---

[1] *Ann.* 163. 129. — [2] *Ann.* 275. 185. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 46. 318.

Das Prinzip seines Apparates ist folgendes: Das zu trennende Gemenge wird so weit abgekühlt, dafs es durchweg hart und fest ist, und zwar in einem vor äufserer Temperaturwirkung gut geschützten Behälter. Überläfst man darauf das Gemenge samt den umgebenden Abkühlungsflüssigkeiten sich selbst, so wird die Temperatur im Behälter, vorausgesetzt, dafs die umgebende Temperatur höher ist, allmählich steigen. Sobald nun der niedrigste Schmelzpunkt eines Körpers in dem Gemenge erreicht ist, wird er zu schmelzen beginnen, und zwar allmählich, da die nötige Schmelzwärme nur langsam von aufsen zugeführt wird. Während dieses Schmelzens ist der entstehenden Flüssigkeit Gelegenheit gegeben, durch ein am Boden befindliches Sieb mit Leinwandfilter abzutropfen. Bei der ungefähren Schmelztemperatur wird der schmelzende Körper eine ganz geringe oder gar keine Lösefähigkeit für beigemengte feste Substanzen besitzen. Durch mehrfaches Wiederholen des Prozesses tropft sogar zuletzt bei konstantem Schmelzpunkt ein von den höher schmelzenden Substanzen völlig freies Öl ab. Durch jedwede Saug- oder Druckvorrichtung, besonders dicht am Filter bezw. beim Durchgange durch die Poren des Filters wird der Erfolg des Verfahrens vollständig verändert, so dafs eine solche Vorrichtung ganz ausgeschlossen bleiben mufs. Falls nicht viel feste Substanz vorhanden ist, geht das Abtropfen in einem zweckmäfsigen Apparate auch so schon schnell von statten.

Als weitere allgemeine ungemein häufig verwendbare Trennungsmethode ist bei nicht zu schwerflüchtigen aromatischen Derivaten die charakteristische Eigenschaft der Orthoverbindungen heranzuziehen, mit Wasserdämpfen weit leichter flüchtig als die isomeren Verbindungen zu sein, was von Fittig und Ramsay[1] zuerst erkannt worden ist. Dieses Verhalten zeigt sich, sagten sie damals (1873), besonders deutlich bei denjenigen Klassen von Körpern, welche schwer flüchtig mit Wasserdämpfen sind, wie z. B. bei den Oxysäuren und den zweibasischen Säuren. Die Salicylsäure verflüchtigt sich ziemlich leicht mit den Wasserdämpfen, die m- und p-Verbindung sind nicht damit flüchtig; die Phtalsäure ist flüchtig, die Tere- und Isophtalsäure sind es nicht.

Ist eine Orthoverbindung mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, so ist damit zumeist auch die bequemste Reindarstellung für sie gegeben. So trägt man zur Gewinnung von Nitrophenol in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,34 und 2 Teilen Wasser 0,5 Teile Phenol ein, rührt gut und trennt nach einiger Zeit das am Boden liegende Öl von der wässerigen Flüssigkeit. Das mit Wasser gewaschene Öl wird mit überhitztem Wasserdampf destilliert, mit dem das o-Nitrophenol übergeht, während das p-Nitrophenol sich im rückständigen heifsen Wasser gelöst hat, aus dem es hernach auskrystallisiert.

Trennungen mittels Sulfonierens.

Gemische von aromatischen Körpern, namentlich Kohlenwasserstoffen, welche sich nicht direkt trennen lassen, können manchmal in Form ihrer Sulfosäuren bezw. durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure oder in Form von Salzen ihrer Sulfosäuren zerlegt werden.

---

[1] *Ann.* 168. 243.

Versuche aus Gemischen von o- und p-Chlortoluol, sowie von o- und p-Chlorbenzylchlorid

Cl, CH_2Cl und Cl, CH_2Cl oder Cl, CHO und Cl, CHO

oder o- und p-Chlorbenzaldedyd die einzelnen Komponenten rein darzustellen, stiefsen lange Zeit auf unüberwindliche Schwierigkeiten. So mufste man, um zum reinen o-Chlorbenzaldehyd zu gelangen, da reines o-Chlortuol nicht direkt darstellbar war, auf dem Umwege über das o-Toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor nach SANDMEYERS oder GATTERMANNS Methode erst dieses gewinnen. Auch die Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd durch Oxydation von o-Chlorzimtsäure und ähnliches konnten technisch nicht in Betracht kommen. Nun hatte wohl SEELIG[1] ein Verfahren angegeben, bei dem die Trennung von o- und p-Chlortoluol darauf beruht, dafs o-Chlortoluol leichter als die isomere p-Verbindung in eine Sulfosäure umgewandelt werden kann. Da aber bei der Sulfonierung von technischem Chlortoluol stets eine gewisse Menge p-Chlortoluolsulfosäure mitgebildet wird, von der die Orthoverbindung durch Krystallisation der Kaliumsalze getrennt werden mufs, da ferner das rückständige unangegriffene Chlortoluol trotzdem noch Orthoverbindung enthält und aufserdem seine Methode Verluste bis zu 28 % in sich schliefst, ist auch dieses technisch nicht verwertbar gewesen. Dagegen läfst sich sein Verfahren mit bestem Erfolge auf technische Gemische von o- und p-Chlorbenzaldehyd[2] übertragen, die leicht aus den direkten Chlorierungsprodukten des Toluols zu gewinnen sind. Denn es ist möglich, o-Chlorbenzaldehyd unter Bedingungen, unter denen p-Chlorbenzaldehyd absolut unverändert bleibt, in eine wasserlösliche Sulfosäure überzuführen. Dabei ist diese Trennungsmethode so scharf, dafs sich mit ihrer Hilfe quantitative Analysen von Gemischen von o- und p-Chlorbenzaldehyd ausführen lassen.

Man verfährt dazu derart, dafs 1 Teil technischer Monochlorbenzaldehyd, bestehend aus einem Gemenge von 61 % Ortho- und 39 % Paraverbindung, unter Rühren und Kühlen in 5 Teile rauchende Schwefelsäure mit 30 % freiem Anhydrid eingetragen wird, so dafs die Temperatur 25° nicht übersteigt. Wenn aller Aldehyd eingetragen ist, steigert man die Temperatur langsam auf 85° und erhält sie 45 Minuten bezw. so lange auf dieser Grenze, bis aller o-Chlorbenzaldehyd verschwunden ist. Längeres Erhitzen ist unschädlich, da der p-Chlorbenzaldehyd auch nach Stunden noch völlig unverändert bleibt, dagegen darf die Temperatur nicht wesentlich höher gehalten werden, da schon wenig über 100° reichliche Bildung von Chlorbenzoesäure, also Oxydation eintritt.

Das Sulfonierungsgemisch wird sodann auf Eis gegossen, wobei sich der p-Chlorbenzaldehyd in fester krystallinischer Form ausscheidet. Man trennt ihn durch Filtration von der die o-Chlorbenzaldehyd-m-sulfosäure enthaltenden sauren Mutterlauge. Durch Auswaschen und einmaliges Umkrystallisieren

[1] *Ann.* 237. 151 — [2] *D. R.-P.* 98229.

ist er rein zu erhalten. Behufs Gewinnung der Sulfosäure neutralisiert man die sauren Mutterlaugen mit Kalkmilch oder Kreide, filtriert vom Gips ab und verdampft die Filtrate bis zur Bildung einer Haut. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der abgeprefst wird. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man den Rest des Calciumsalzes. Die freie Sulfosäure wird aus dem Bariumsalz durch Umsetzen mit Schwefelsäure gewonnen (siehe weiteres bei den Xylidinen und Kresolen).

Trennungen von Gemischen von Säuren.

LANGE[1] hat gefunden, dafs von der bei der Sulfonierung des Toluols entstehenden Ortho- und Paratoluolsulfosäure die Orthosulfosäure in Schwefelsäure von 66 $^0/_0$ löslich ist, während die Parasäure nicht aufgenommen wird. Dieses benutzt er zur Trennung beider wie folgt: Der Sulfonierungsmasse, der man eventuell noch Schwefelsäure zugesetzt hat, setzt man successive Wasser oder Eis zu, bis die Paratoluolsulfosäure ausgeschieden ist. Man verfolgt den Vorgang mit dem Mikroskop, indem man mit dem Wasserzusatz so lange fortfährt, als noch Abscheidung der einheitlichen Krystalle der Parasäure erfolgt (siehe auch Seite 1098).

Doch mufs diese Methode nicht allen Anforderungen entsprechen, zumal bei der Sulfonierung auch allerdings in recht geringer Menge m-Toluolsulfosäure[2] entsteht. Dagegen soll p-toluolsulfosaures Magnesium so gut wie vollständig auskrystallisieren, wenn man das Gemenge der Toluolsulfosäuren, wie es die Sulfonierung liefert, zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure mit kohlensaurem Calcium behandelt, und hierauf die Sulfosäuren durch Magnesia oder kohlensaures Magnesium in ihre Magnesiumsalze[3] überführt. Beim Einengen dieser Lösung kann man dann den Punkt treffen, bei welchem sich nur p-toluolsulfosaures Magnesium ausscheidet, während ein geringer Teil des p-toluolsulfosauren Magnesiums mit der gesamten Orthoverbindung in Lösung bleibt.

Ganz neuerdings aber wird die LANGEsche Methode wieder in folgender Form empfohlen. Den hierbei gemachten Angaben zufolge erhält man durch Sulfonieren von Toluol mit rauchender oder gewöhnlicher Schwefelsäure bei niedriger Temperatur ein Gemisch von o- und p-Toluolsulfosäure, das etwa 40 $^0/_0$ Ortho- und 60 $^0/_0$ Parasäure enthält. Man kann nun aus ihm die Orthosäure[4] so gewinnen, dafs man das Gemisch durch Eis oder Wasserzusatz nur so weit verdünnt, dafs die Schwefelsäure 45—55 prozentig wird. Beim Abkühlen scheidet sich dann die Orthosäure nahezu vollständig und frei von Parasäure ab. Man läfst dazu in 406 kg Schwefelsäure von 66^0 B. unter gutem Rühren langsam 184 kg Toluol und 240 kg Schwefelsäure von 25 $^0/_0$ Anhydridgehalt fliefsen. Nach Lösung des Toluols fügt man 140 kg Eis zu, sodafs die Temperatur 20^0 nicht übersteigt. Bald scheiden sich etwa 95 $^0/_0$ der vorhandenen Parasäure ab, die abfiltriert werden. Zur Gewinnung des Restes giebt man zum Filtrat noch 5 kg Wasser und kühlt auf 20^0 ab, worauf man wiederum filtriert. Im Filtrat ist jetzt die Orthosäure neben vielleicht etwas Meta- und Disulfosäure vorhanden. Zur Gewinnung der Ortho-

---

[1] *D. R.-P.* 57391. — [2] *D. R.-P.* 35211. — [3] *D. R.-P.* 103943.
[4] *D. R.-P.* 137935.

säure setzt man weitere 135—140 kg Wasser zu, und kühlt mindestens 48 Stunden auf — 5° ab, worauf sich die reine Orthosäure vollständig in grofsen Krystallen abscheidet.

Dressel und Kothe[1] fanden, dafs 3 isomere Naphtylamindisulfosäuren entstehen, wenn man 1 Teil 2-Naphtylamin-7-sulfosäure in 4 Teile rauchende Schwefelsäure von 25 % Anhydridgehalt unter Kühlung mit Eis allmählich einträgt und bei Zimmertemperatur stehen läfst, bis völlige Wasserlöslichkeit eingetreten ist, was etwa 2 Tage erfordert. Dann giefst man in Eiswasser, neutralisiert mit Kalkmilch, saugt vom Calciumsulfat ab und fällt im Filtrat den Kalk genau mit Pottasche aus, filtriert und verdampft auf kleines Volumen, bis bei längerem Stehen ein Kaliumsalz in Krystallkrusten auskrystallisiert. Nach 1—2 tägigem Stehen saugt man das Salz ab und krystallisiert es aus wenig Wasser um.

SO_3H

SO_3H NH_2 ,

2-Naphtylamin-1,7-disulfosäure wird so in Gestalt ihres normalen Kaliumsalzes völlig rein erhalten. Das Salz zeigt eine ganz hervorragende Krystallisationsfähigkeit und ist infolgedessen für die Säure äufserst charakteristisch.

Die von dem Kaliumsalz abgesaugte Mutterlauge enthält also noch zwei Säuren. Zu ihrer Trennung säuert man die Lösung heifs mit Salzsäure an, worauf ein Gemisch saurer Kaliumsalze auskrystallisiert. Diese werden nach dem Absaugen in einer genügenden Menge heifsen Wassers gelöst, worauf Chlorbariumlösung in geringem Überschusse hinzugefügt wird. Dadurch scheidet sich ein Gemisch von sauren Bariumsalzen aus, das wiederum nach dem Erkalten abgesaugt wird. Durch Kochen mit Wasser und Zusatz von Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion werden diese sauren Bariumsalze in die neutralen Natriumsalze übergeführt und die vom Bariumkarbonat abfiltrierte Lösung wird stark eingedampft, bis bei längerem Stehen Krystallisation beginnt. Es krystallisiert so nur das Natriumsalz der 2-Naphtylamin-4, 7-disulfosäure

SO_3H NH_2

SO_3H

aus, das nach mehrtägigem Stehen scharf abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus wenig heifsem Wasser gereinigt wird.

Die dritte Säure, die 2-Naphtylamin-5, 7-disulfosäure,

SO_3H NH_2

HO_3S

[1] *B.* 27. 1193.

befindet sich in der letzten Mutterlauge, da ihre neutralen Alkalisalze äufserst leicht löslich sind. Man isoliert sie durch Ansäuern der zum Kochen erhitzten Lösung als saures Natriumsalz, das man ebenfalls durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigt. Was die Mengenverhältnisse anlangt, in denen die drei beschriebenen Säuren bei der Sulfonierung der 2-Naphtylamin-7-sulfosäure entstehen, so bildet die letzte Säure das Hauptprodukt mit ca. 50 %, die anderen beiden entstehen je zu ca. 25 %.

Ebert und Merz[1] hatten konstatiert, dafs man, wenn man 1 Teil Naphtalin mit 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden auf 160° erhitzt, zwei Disulfosäuren in etwa gleicher Menge erhält. Zu ihrer Trennung wurden die beiden isomeren Säuren in ihre Kaliumsalze verwandelt, diese durch Phosphorpentachlorid in die Säurechloride übergeführt, und letztere durch Krystallisation aus heifsem Benzol getrennt, indem das Chlorid der β-Säure darin weit weniger löslich als das der α-Säure ist. Im Jahre 1888 ist dieses umständliche Verfahren durch eine Trennung mittels Aussalzens[2] von Salzen dieser Säuren ersetzt worden. Man hatte auch inzwischen gefunden, dafs nicht nur 2 sondern sogar 3 Disulfosäuren[3] sich bei dieser Art der Sulfonierung bilden, und dafs β-naphtalindisulfosaures Calcium in gesättigter Kochsalzlösung nahezu unlöslich, während darin α-naphtalindisulfosaures Calcium in der Kälte wenig, dagegen in der Wärme ziemlich bedeutend löslich ist. Das dritte isomere ist auch bei gewöhnlicher Temperatur gut löslich, so dafs es erst aus einer stark eingedampften Lösung durch Kochsalz allmählich gefällt wird. Man verwandelt daher zur Darstellung der drei Disulfosäuren das aus 200 kg Napthalin und 1000 kg konzentrierte Schwefelsäure dargestellte Sulfosäuregemisch in Calciumsalze, und bringt die vom Gips abfiltrierte Lösung auf 3000 Liter. Darauf setzt man unter Rühren 900 kg Kochsalz zu, bringt zum Kochen, und filtriert heifs vom ungelöst bleibenden β-Salz ab. Das aus dem Filtrat beim Erkalten auf ca. 15° als ein Brei feiner Krystallnadeln sich abscheidende α-Salz wird ebenfalls abfiltriert, und durch Abpressen von der Mutterlauge befreit. Namentlich das auf diese Weise erhaltene α-Calciumsalz giebt, ins Natriumsalz übergeführt, ein sehr reines Produkt. Das Filtrat kann eingedampft werden und liefert nach dem Einengen und Aussoggen des sich dabei in der Wärme ausscheidenden Kochsalzes beim Erkalten neben noch etwas α-Salz das γ-Salz.

Bei der Sulfonierung von Phenyl-β-naphtylamin erhält man zwei Monosulfosäuren, von denen die eine ein schwerlösliches Ammoniumsalz bildet, das zur Trennung dient. Man löst dazu 100 Teile Phenyl-β-naphtylamin[4] bei einer Temperatur bis 50° in 400 Teilen Schwefelsäuremonohydrat, Nach zweitägigem Stehen bei 15—20° wird die schwefelsaure Lösung in 1600 Teile Wasser eingetragen. Beim Aufkochen zerfallen sodann die anfangs als halbfeste Masse ausgeschiedenen Sulfosäuren zu einem körnigen Pulver, welches nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit 3000 Teilen Wasser und einem kleinen Überschufs an Ammoniakwasser aufgekocht wird. Die heifse Flüssigkeit wird filtriert und der Filterrückstand nochmals mit heifsem Wasser ausgezogen, bis alles Ammoniumsalz gelöst ist. Aus den vereinigten Filtraten

[1] *B.* 9. 592. — [2] *D. R.-P.* 48053. — [3] *B.* 14. 1286. — [4] *D. R.-P.* 53649.

krystallisiert hierauf beim Erkalten das Ammoniumsalz der einen Monosulfosäure heraus. Geringe Mengen der gleichen Verbindung werden beim Einengen des Filtrats auf etwa 400 Teilen erhalten. In der Mutterlauge verbleibt die zweite Säure als leichtlösliches Ammoniumsalz. Durch Hinzufügen von verdünnter Natronlauge oder gesättigter Kochsalzlösung gewinnt man sie in Form ihres Natriumsalzes als krystallinischen Niederschlag, den man durch Umkrystallisieren vollends reinigt. Sulfoniert man bei 15—20°, so erhält man etwa 40 % von der ersten und 60 % von der zweiten Säure. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge der letzteren zu.

Auch Kupfersalze können zur Trennung solcher isomerer Säuren dienlich sein. Während z. B. das β-naphtylamin-β -monosulfosaure Kupfer musivgoldglänzende Krystalle bildet, welche in kaltem Wasser kaum, in heifsem wenig löslich sind, wird das Kupfersalz der β-Naphylamin-δ-monosulfosäure selbst von kaltem Wasser in Lösung gehalten. Man kann daher in der Weise verfahren, dafs man 20 kg des Natriumsalzes eines Gemisches der beiden Säuren[1] in 300 Litern kochendem Wasser auflöst und diese Auflösung mit einer Lösung von 10 kg Kupfersulfat in 30 Litern Wasser versetzt. Nachdem die Mischung ein wenig erkaltet ist, filtriert man das ausgeschiedene Kupfersalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab. Aus der Lösung kann dann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure durch Zusatz von Salzsäure direkt abgeschieden werden, oder man setzt das Kupfersalz der δ-Säure vorher mit Soda ins Natriumsalz um.

Bei der Oxydation von o- und p-Toluolsulfamid erhält man ein Gemisch von o-Anhydrosulfaminsäure (Benzoesäuresulfinid, Saccharin) und p-Sulfaminbenzoesäure.

$C_6H_4<^{SO_2}_{CO}>NH$ und $C_6H_4(SO_2.NH_2)(COOH)$.

Die Trennung der wertlosen Paraverbindung von der Orthoverbindung gelingt vermittelst basischer Kupfersalze, die als krystallinischer Niederschlag zu Boden fallen, wenn man eine neutrale Lösung von o-Anhydrosulfaminbenzoesäure bezw. p-Sulfaminbenzoesäure mit einer Lösung von Kupfervitriol versetzt. Obwohl das Kupfersalz der p-Säure etwas schwerer löslich ist als das der o-Säure, gelingt es nicht, aus einem Gemisch von beiden die o-Verbindung, sei es durch Umkrystallisieren oder durch Waschen mit Wasser, zu isolieren. Jedoch bewirkt der geringe Löslichkeitsunterschied beider Salze, dafs beim Versetzen einer neutralen Lösung der beiden Säuren mit Kupfervitriollösung zuerst die p-Säure niedergeschlagen wird. Wenn man daher zu einer neutralen Lösung von o-Anhydrosulfaminbenzoesäure und p-Sulfaminbenzoesäure nur diejenige Menge Kupfervitriollösung setzt, welche der vorhandenen p-Säure entspricht, so fällt nur das Kupfersalz der letzteren aus, während reine o-Anhydrosulfaminbenzoesäure in Lösung bleibt und daraus durch Zusatz von Mineral-

[1] *D. R.-P.* 44248.

säure abgeschieden werden kann. Das p-Kupfersalz hat nach seinem Kupfergehalt die Formel

$$\left(C_6H_4<{COO \atop SO_2NH_2}\right)_2 Cu + 2\,CuO\,.$$

Diesem Kupfergehalt entsprechend wird der Zusatz von Kupfervitriol für vorhandene p-Sulfaminbenzoesäure normiert und ein geringer Überschufs an Kupfersalz vorgesehen. Daher gestaltet sich die Ausführung des Verfahrens[1] folgender Art:

10 kg eines Gemisches mit einem Gehalt von ca. 62—65 Teilen o-anhydrosulfaminbenzoesaurem Natrium (wasserfrei) werden in 100 Litern Wasser gelöst und bei 60° mit einer ebenfalls erwärmten Lösung von 2,8 kg krystallisiertem Kupfervitriol versetzt. Das abgeschiedene Kupfersalz wird bei 50—55° abfiltriert, und einmal mit schwach angewärmtem Wasser gewaschen. Alsdann ist es frei von o-Anhydrosulfaminbenzoesäure. Sein Gewicht beträgt etwa 2,3 kg. Aus dem Filtrat krystallisieren nach mehrtägigem Stehen etwa 2,5 kg einer Mittelfraktion, und aus dem Filtrat hiervon konnten durch Zusatz von Salzsäure 3,5 kg reine o-Anhydrosulfaminbenzoesäure gefällt werden. Bei der Bildung der basischen Kupfersalze wird naturgemäfs eine geringe Menge Schwefelsäure aus dem Kupfervitriol frei. Um dieses Freiwerden von Mineralsäure zu verhindern, kann man vor dem Zusatz der Kupfervitriollösung eine äquivalente Menge Ätznatron hinzufügen, welche bei obigen Mengenverhältnissen etwa 0,2 kg NaOH betragen wird.

Claus und Welzel[2] fanden, dafs die bei der Sulfonierung von Propylbenzol entstehenden zwei Sulfosäuren sich am besten mittels ihrer Nickelsalze trennen lassen. Wenn diese auch hinsichtlich der Löslichkeit keinen so grofsen Unterschied wie die Bariumsalze dieser Säuren zeigen, haben sie doch den Vorzug, nicht so leicht zusammenkrystallisierende Gemische zu geben, so dafs man sie nach 2—3 maligem Umkrystallisieren rein auseinander erhält.

Trennung von Gemischen von Basen.

Die Zerlegung der Gemische von Basen erfolgt teilweise in Form ihrer Salze, wobei hervorzuheben ist, dafs Basen von nicht sehr komplizierter Konstitution unzersetzt flüchtige Chlorhydrate zu liefern scheinen, deren Siedepunkte um so viel weiter als die der freien Basen auseinanderliegen, dafs sie die Trennung durch fraktionierte Destillation ermöglichen. Die verschieden starke Basizität von Basen im Gemische läfst sich ebenfalls zum gleichen Endzwecke ausnutzen. Auch durch doppelte Umsetzung erhaltene Phosphate mancher Basen sind gut trennbar. Weiter ist beobachtet, dafs in Gemischen von Amidokörpern beim Diazotieren die einzelnen Bestandteile nach einander angegriffen werden, so dafs auch auf diesem Wege Scheidungen gelingen.

Auf wie verschiedenen Wegen Trennungen von Basengemischen versucht sind, werden wir besonders bei den Xylidinen kennen lernen.

---

[1] *D. R.-P.* 96106. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 41. 154.

Die Flüchtigkeit der Chlorhydrate von Basen hat Ullmann[1] zuerst beobachtet, indem er konstatierte, dafs die Chlorhydrate des Anilins, der Toluidine und Xylidine nicht nur einen ganz scharfen Schmelz-, sondern auch ganz scharfe Siedepunkte besitzen. Ferner ist der Unterschied der Siedepunkte der salzsauren Salze der isomeren Toluidine und Xylidine bedeutend gröfser als der der freien Basen selbst. o- und p-Toluidin sieden fast bei derselben Temperatur 199,4 und 200°, während die Siedepunkte der Chlorhydrate bei 242,2° und 257,5° liegen. Bei den Xylidinen liegt das Verhältnis analog, auch hier beträgt die Differenz zwischen dem Siedepunkte des m- und p-Xylidins 1°, während sie bei den salzsauren Salzen 12° ist.

Zur Darstellung der salzsauren Salze werden die Basen in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wird das Chlorhydrat ausgefällt, welche Methode bei geringen Mengen am schnellsten zum Ziel führt.

Konstitution der Base	Siedepunkt der freien Base bei 728 mm Druck	Schmelzpunkt der Chlorhydrate	Siedepunkt der Chlorhydrate bei 760 mm Druck
$C_6H_5.NH_2$	182°	198°	245°
o-C_6H_4<CH_3 (1), NH_2 (2)	199,4°	214,5—215°	242,2°
m-C_6H_4<CH_3 (1), NH_2 (3)	202,5°	228°	249,8°
p-C_6H_4<CH_3 (1), NH_2 (4)	200°	243°	257,5°
v-o-C_6H_4<CH_3 (1), CH_3 (2), NH_2 (3)	223,5°	254°	258°
m-C_6H_4<CH_3 (1), CH_3 (3), NH_2 (4)	215,8—216°	235°	255,1°
p-C_6H_4<CH_3 (1), NH_2 (2), CH_3 (4)	217,1°	228°	247,4°
a-o-C_6H_4<CH_3 (1), CH_3 (2), NH_2 (4)	224°	256°	266°

Die Siedepunkte der salzsauren Salze können auch mit Vorteil zur Charakterisierung sowie zur Beurteilung der Reinheit der betreffenden Basen dienen, und zwar vor allem da, wo die Siedepunktsdifferenzen der freien Basen klein sind, und es sich darum handelt, geringe Mengen der einen oder der anderen Base einfach und rasch zu ermitteln. Mit Hilfe der salzsauren Salze läfst sich z. B. schon ein Gehalt an Isomeren von 2 % nachweisen. Während

[1] *B.* 31. 1698.

nämlich reines salzsaures Orthotoluidin konstant bei 242,2° siedet, gehen die Chlorhydrate über von

98 %	Orthotoluidin	und	2 %	Paratoluidin	bei	242,2—243,1°
96 „	„	„	4 „	„	„	242,2—243,8°
90 „	„	„	10 „	„	„	242,2—246,5°

Die Verwendung der verschieden starken Basizität von Basen zu ihrer Trennung zeigt uns folgende Arbeitsweise.

Das Nitrieren von Anilin liefert je nach den Versuchsbedingungen sehr verschiedene Resultate, worüber wir ausführliches im Abschnitt „Nitrieren“ finden. Bei Anwendung wässeriger Salpetersäure entsteht vorwiegend m-Nitranilin, beim Nitrieren in konzentrierter Schwefelsäure bildet sich aus Acetanilid[1] ein Gemenge der drei Nitraniline und Benzylidenanilin[2] liefert fast ausschliefslich die Paraverbindung, Benzanilid mit rauchender Salpetersäure nitriert giebt o- und p- neben wenig m-Verbindung, während Oxanilid[3] zum o-Nitranilin führt.

Zur Trennung der isomeren Nitraniline benutzt Hübner[4] die Flüchtigkeit der o- und m-Verbindung mit Wasserdampf, wobei p-Nitranilin zurückbleibt. Doch hat man von diesem Verfahren kaum praktischen Gebrauch gemacht und benutzt zur Darstellung der einzelnen isomeren Nitraniline stets spezielle Methoden, so für o-Nitranilin die Nitrierung des Oxanilids, für m-Nitranilin die partielle Reduktion des Dinitrobenzols.

Nach Friedländer läfst sich aber die verschiedene Basizität der drei Nitraniline zu ihrer scharfen Trennung verwerten, so dafs man, wenn es sich um Darstellung der drei Verbindungen neben einander handelt, zweckmäfsig in folgender von Bruns[5] angegebenen Weise verfahren kann. Anilin wird in der 6—8 fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Schwefelsäure versetzt ist, nitriert. Hauptbedingung für den glatten Nitrierverlauf ist niedrige Temperatur und gutes Rühren. Man führt deshalb die Operation am besten in einem Eisen- oder Nickeltiegel aus, der hierbei nicht leidet, kühlt durch eine Kältemischung und verwendet ein Gattermannsches Flügelrührwerk aus Glas oder Nickel, das vor dem Wittschen den Vorzug viel gröfserer Wirksamkeit besitzt. Steigt die Temperatur während des Nitrierens auch nur vorübergehend über 0°, so färbt sich die Lösung unter Harzbildung braun.

Nach beendetem Nitrieren wird auf Eis gegossen und mit Eiswasser versetzt, so lange noch ein Niederschlag von o-Nitranilin entsteht, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt zeigt. Das Filtrat vom o-Nitranilin wird mit gepulverter Soda neutralisiert, wobei sich, wenn die Nitriertemperatur zu hoch gestiegen war, zunächst etwas braunes Harz abscheidet, von dem man abfiltriert. Es fällt dann bei weiterem Neutralisieren ein gelbbrauner, aus reinem p-Nitranilin bestehender Niederschlag aus, während sich m-Nitranilin erst zum Schlufs als rein gelber Niederschlag abscheidet. Der Farbenumschlag von Braun zu Gelb ist so scharf, dafs er gar nicht übersehen werden kann. Auch diese beiden Nitraniline sind nach einmaligem Umkrystallisieren rein.

---

[1] *Ann.* 208. 291. — [2] *D. R.-P.* 72173. — [3] *D. R.-P.* 65212.
[4] *Ann.* 208. 291. — [5] *B.* 28. 1954.

Arbeitet man nach obigen Angaben, so bildet sich o-Nitranilin nur zu etwa 10—15 %. Die Gewinnung desselben ist daher nur bei Verarbeitung gröſserer Quantitäten lohnend. m- und p-Nitranilin entstehen in annähernd gleicher Menge; Bruns erhielt von den reinen Verbindungen in ziemlich gleichmäſsiger Ausbeute je 45—50 % des angewandten Anilins. Wie er sich überzeugte, ist die Trennung aromatischer Nitrobasen auf Grund ihrer verschiedenen Basizität durch fraktionierte Neutralisation ihrer sauren Lösung noch in vielen anderen Fällen ausführbar, so bei Nitrotoluidinen und -xylidinen, bei p- und m-Nitrodimethylanilin u. a. m.

Lewy[1] hat gefunden, daſs man, wenn man Anilin, Paratoluidin oder Orthotoluidin mit Phosphorsäure oder Arsensäure neutralisiert, Phosphate bezw. Arseniate von analoger Zusammensetzung und fast denselben Löslichkeitsverhältnissen erhält. Bedeutende Unterschiede zeigen jedoch die drei Basen, wenn man versucht, ihre Phosphate bezw. Arseniate durch Umsetzung der Salze der drei Basen mit phosphorsauren bezw. arsensauren Alkalien herzustellen. Am besten eignet sich hierzu das gewöhnliche phosphorsaure Natrium $Na_2HPO_4 + 12H_2O$.

Eine wässerige Lösung von salzsaurem Anilin mit einer Lösung von phosphorsaurem Natrium giebt dann sekundäres Anilinphosphat nach der Gleichung

$$2C_6H_5.NH_2.HCl + Na_2HPO_4 = 2NaCl + (C_6H_5.NH_2)_2H_3PO_4.$$

Dieselbe Umsetzung erleidet das salzsaure Paratoluidin. Diese beiden Phosphate sind unlöslich. Ganz anders aber verhält sich unter diesen Bedingungen das Orthotoluidin, denn salzsaures Orthotoluidin und Natriumphosphat geben Chlornatrium, saures phosphorsaures Natrium und freies Orthotoluidin nach folgender Gleichung

$$C_7H_7.NH_2.HCl + Na_2HPO_4 = NaCl + NaH_2PO_4 + C_7H_7.NH_2.$$

Jedoch nur 80 % des Orthotoluidins werden hierbei frei.

Der andere Teil des salzsauren Orthotoluidins wirkt auf das entstandene saure Natriumphosphat unter Bildung von Chlornatrium und saurem phosphorsaurem Orthotoluidin nach folgender Gleichung

$$C_7H_7.NH_2.HCl + NaH_2PO_4 = NaCl + C_7H_7.NH_2H_3PO_4.$$

Das saure phosphorsaure Orthotoluidin ist aber auch in kaltem Wasser auſserordentlich leicht löslich.

Daher verfährt man zur Trennung der drei Basen folgender Art. Man neutralisiert das zu trennende Basengemisch mit Salzsäure und läſst eine Lösung von phosphorsaurem Natrium einlaufen. Da sämtliches phosphorsaure Natrium wieder gewonnen wird, so kann man einen beliebigen Überschuſs anwenden. Das Gemisch der salzsauren Basen erstarrt zu einem öldurchtränkten Krystallbrei. Bringt man den Krystallbrei durch Erwärmen in Lösung, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit das Orthotoluidin als Ölschicht ab, welche abgehoben wird. Das Wasser enthält jetzt das gesamte phosphorsaure Anilin und Paratoluidin sowie etwas saures phosphorsaures Orthotoluidin, und beim Erkalten krystallisieren aus ihm das phosphorsaure

[1] *D. R.-P.* 22139.

Anilin und phosphorsaure Paratoluidin vollständig aus. Die Mutterlauge enthält das saure phosphorsaure Orthotoluidin. Aus den Phosphaten setzt man die Basen mit Lauge in Freiheit, wodurch man zugleich alles angewandte phosphorsaure Natrium wiedergewinnt. Das Verfahren sollte sich für die Trennung der Eschappès der älteren Fuchsinfabrikation, (siehe Seite 801) eignen.

Wülfing[1] hat empfohlen, aus einem Gemisch von Paratoluidin, Orthotoluidin und Anilin das Paratoluidin so zu gewinnen (ein solches Gemisch, welches 35—40 $^0/_0$ Paratoluidin enthält, ist also das Öl, welches bei der älteren Fuchsindarstellung abdestilliert), daſs man auf bleiernen oder verbleiten Hürden das Basengemisch unter Rühren mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure mischt. Die entstandenen schwefelsauren Salze werden in einem geeigneten Luftbade so lange auf 170—175° erhitzt, bis eine alkalisch gemachte Probe bei der Destillation mit Wasserdampf reines Paratoluidin abgiebt. Hierzu genügen etwa 4 Stunden. Alsdann wird der Inhalt der Hürden, welcher eine hellgraue feste Masse darstellt, mit Kalkbrei alkalisch gemacht und das gesamte Paratoluidin abgeblasen, während die Isomeren als sulfosaure Salze zurückbleiben.

Von Wülfing[2] rührt auch die Beobachtung her, daſs durch salpetrige Säure in einem Gemisch von Ortho- und Paratoluidin zunächst nur das Orthotoluidin in einen Amidoazokörper übergeführt, während das Paratoluidin erst später in sein Diazoamidoderivat verwandelt wird. Es bleibt also bei dem Zusatz einer dem Orthotoluidin entsprechenden Menge salpetriger Säure intakt zurück, worauf er folgende Trennung der Isomeren gründet:

100 kg Rohtoluidin werden in einem emaillierten doppelwandigen Kessel mit 50—60 kg Salzsäure von 20—21° B. gemischt. Dann läſst man 22,5 kg Nitrit, in 100 Litern Wasser gelöst, langsam auf die Weise einlaufen, daſs die Temperatur genau 40° beträgt, bei welcher die Umlagerung des Orthodiazoamidotoluols in das Orthoamidoazotoluol fast momentan vor sich geht. Durch Einlassen von kaltem Wasser oder von Dampf in den Zwischenraum der beiden Kessel erhält man die Wärme der Masse leicht auf der angegebenen Höhe. Ist alles Natriumnitrit eingetragen, so läſst man das Gemisch unter Rühren 24 Stunden stehen. Alsdann hat man eine Mischung von 2 Mol. Orthoamidoazotoluol, 1 Mol. Paratoluidin und 1 Mol. salzsaurem Paratoluidin. Wenn man den Zusatz der Salzsäure so wählt, daſs das überschüssige Toluidin kein salzsaures Salz enthält, so geht die Umlagerung nur sehr langsam vor sich. Aus diesem Gemisch läſst sich nun das Paratoluidin auf verschiedene Weise leicht entfernen.

1. Kann man die ganze Masse mit Natronlauge alkalisch machen und mit Dampf das leicht flüchtige Paratoluidin abblasen, wobei dann das Orthoamidoazotoluol als braunes, bald erstarrendes Harz zurückbleibt.

2. Erwärmt man die Masse bis zum Schmelzen und giebt unter starkem Rühren so viel Salzsäure hinzu, bis eben die carmoisinrote Färbung des salzsauren Amidoazotoluols aufgetreten ist, verdünnt mit ca. 1000 Litern heiſsem Wasser und trennt die Lösung des salzsauren Paratoluidins von dem geschmolzen zurückbleibenden Amidoazotoluol.

---

[1] *D. R.-P.* 40424. — [2] *D. R.-P.* 37932.

3. Benutzt man jedoch am besten den Umstand, dafs das schwefelsaure Orthoamidoazotoluol in Wasser nahezu unlöslich ist. Man erhitzt deshalb das rohe Reaktionsprodukt bis zum Schmelzen und giebt 25 kg Schwefelsäure verdünnt mit 100 Litern Wasser zu. Darauf mischt man unter Rühren mit 1500 Litern kaltem Wasser. Das schwefelsaure Orthoamidoazotoluol scheidet sich hierbei als prachtvoll scharlachroter Niederschlag ab, welcher abfiltriert, etwas gewaschen und geprefst wird. In der Lösung befindet sich das schwefelsaure Paratoluidin, welches wie die nach 2. erhaltene Lösung von salzsaurem Paratoluidin durch Zersetzen mit Natronlauge oder unter Kalkmilchzusatz durch Destillation im Dampfstrom auf Paratoluidin verarbeitet wird.

Wir reihen hier nun Versuche und Methoden zur Trennung der Xylidine $C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{matrix}$ an. Auch sie kann man z. B. durch Sulfonieren trennen, wie Witt[1] vor längerer Zeit gefunden hat.

Das Xylidin des Handels besteht nach ihm im wesentlichen aus etwa drei Vierteln Amidometaxylol $C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_3\,(1)\\CH_3\,(3)\\NH_2\,(4)\end{matrix}$ und einem Viertel Amidoparaxylol $C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_3\,(1)\\CH_3\,(4)\\NH_2\,(2)\end{matrix}$. Es enthält jedoch, wie man jetzt weifs, 5 isomere Xylidine. Das Umkrystallisieren von Salzen derselben bewirkt nach Witt selbst bei systematischer Durchführung keine Trennung, sondern nur eine Anreicherung. Die Monosulfosäure des Metaxylidins ist aber in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich, ihr Natriumsalz dagegen ungemein löslich. Die Sulfosäure des Paraxylidins ist hinwiederum im Wasser sehr löslich, ihr Natriumsalz bildet aber perlglänzende schwer lösliche Blättchen. Daraus kann man folgendes Trennungsverfahren herleiten:

121 kg käufliches Xylidin werden durch 400 kg rauchende Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt bei 80—100° in Monosulfosäure übergeführt. Sobald dieses geschehen ist, giefst man die Masse in Wasser. Dabei scheidet sich die Sulfosäure des Metaxylidins schwer löslich ab. Sie wird abfiltriert und gewaschen. Die Waschwässer werden mit der Mutterlauge vereinigt und die Sulfosäuren durch Kalkmilch ins Calciumsalz und weiter durch Soda ins Natriumsalz übergeführt. Beim Eindampfen der Lösung krystallisiert hierauf paraxylidinmonosulfosaures Natrium aus, welches nach dem Centrifugieren sofort rein ist. Zur Rückführung der Sulfosäuren in die Basen empfahl Witt damals für die Metaxylidinsulfosäure Erhitzen mit Säuren auf höhere Temperatur, während für die Paraxylidinsulfosäure die trockene Destillation ihrer Salze zu befriedigenden Resultaten führt.

Limpach[2] hat dann gefunden, dafs Metaxylidin $C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_3\,(1)\\CH_3\,(3)\\NH_2\,(4)\end{matrix}$ mit Essigsäure ein schön krystallisiertes Salz giebt, während die beiden Isomeren mit dieser Säure keine krystallisierbaren Salze liefern. Darauf gründet er folgende Trennungsmethode der nach ihm im Rohxylidin vorhandenen 3 Isomeren. Giebt man zu Rohxylidin eine bestimmte Menge Essigsäure in konzentrierter oder

[1] *D. R.-P.* 34854. — [2] *D. R.-P.* 39947.

verdünnter Form, so krystallisiert alles vorhandene Metaxylidin als essigsaures Salz aus und kann durch Absaugen oder Centrifugieren von den Isomeren getrennt werden. Auf diese Weise erhält man das Metaxylidin sofort rein. Durch Versuche ermittelte er, dafs im Rohxylidin in der Regel der Durchschnittsgehalt an Metaxylidin 40—50 % beträgt. Man braucht deshalb nur so viel Essigsäure zuzusetzen, als dem durch einen kleinen Vorversuch ermittelten Gehalt an Metaxylidin entspricht. So werden 121 g Rohxylidin mit 30 g Eisessig in verdünntem Zustande versetzt. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation in langen Nadeln, die nach Verlauf von 24 Stunden beendet ist. Die gut ausgeschleuderten Krystalle sind sofort chemisch reines essigsaures Metaxylidin. Die Mutterlauge d. h. das abgetrennte Basengemisch enthält noch das Paraxylidin, welches mit Salzsäure gewonnen werden kann. Dazu versetzt man 1 Mol. der Mutterlaugen mit 1 Mol. wässeriger Salzsäure und trennt das nach einigen Tagen auskrystallisierte Chlorhydrat durch Centrifugieren. In der Regel können so noch 20—25 % des Rohxylidins als salzsaures Salz gewonnen werden. Nunmehr ist nach ihm in den Mutterlaugen hauptsächlich Orthoxylidin $C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\ CH_3\ (2)\\ NH_2\ (4)\end{cases}$ enthalten.

Weiter haben Börnstein und Kleemann[1] gefunden, dafs sowohl das im Handelsxylidin enthaltene m-Xylidin als auch das in dem gleichen Gemisch sich findende o-Xylidin bei Einwirkung von Schwefeldioxydgas krystallisierte Verbindungen mit demselben eingehen, während aus p-Xylidin ein solcher krystallisierter Körper sich nicht bildet. Die Verbindung aus Schwefeldioxyd und Metaxylidin bildet hellgelbe dünne, die mit Orthoxylidin mehr bräunliche Nadeln. Das Verhalten wird zur Trennung des p-Xylidins von seinen Isomeren folgender Art benutzt.

In käufliches Xylidin wird schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Die Masse hellt sich auf und erwärmt sich schwach. Nach längerem Stehen und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei feiner Nadeln. Man prefst dieselben ab, läfst, wenn nötig, die ablaufenden flüssigen Teile nach einer zweiten Sättigung mit schwefliger Säure nochmals stehen und vereinigt die erhaltene zweite Ausscheidung mit der ersten. Durch kurzes Erhitzen des abgetrennten Öles für sich oder mit Wasser wird die überschüssige schweflige Säure entfernt und reines p-Xylidin bleibt zurück. Aus dem krystallisierten Anteil werden die freien Basen (hauptsächlich also as-m-Xylidin und zum geringen Teile o-Xylidin) durch Erwärmen mit Wasser isoliert. Setzt man zu ihnen Salzsäure, so krystallisiert nach längerem Stehen das Salz des m-Xylidins aus, während das o-Isomere gelöst bleibt.

Die bisher beschriebenen Trennungsmethoden sollen keine bequeme Darstellung des p-Xylidins gestatten. Diese ist aber auf Grund der Beobachtung ausführbar, dafs das p-Xylidin im Gegensatz zu seinen Isomeren eine sehr gut krystallisierende Benzylidenverbindung[2] $C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\ CH_3\ (4)\\ NH{=}HC{-}C_6H_5\ (2)\end{cases}$ giebt, die sich leicht isolieren, und beim Zerlegen mit Säuren wieder in Benzaldehyd und reines p-Xylidin spalten lässt, während die Benzylidenverbindung des m-Xylidins flüssig ist und nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

---

[1] *D. R.-P.* 56322. — [2] *D. R.-P.* 71969.

Zur Darstellung von p-Xylidin nach diesem Verfahren nimmt man am besten ein von m-Xylidin möglichst freies Xylidin, da die Gegenwart von viel Benzyliden-m-xylidin die Krystallisation des Benzyliden-p-xylidins sehr verlangsamt. Recht zweckmäfsig wird man dabei z. B. von einem rohen p-Xylidin, wie man es nach Abtrennung der Hauptmenge des m-Xylidins aus Handelsxylidin nach dem vorangehend besprochenen Verfahren von LIMPACH erhält, ausgehen. Man vermischt z. B. 121 kg rohes p-Xylidin mit 106 kg Benzaldehyd und rührt gut durch. Die Masse erwärmt sich unter Wasserabscheidung auf ca. 60°. Durch äufsere Wärmezufuhr kann man die Reaktion beschleunigen. Das gebildete Wasser trennt man entweder durch Absitzenlassen der warmen Masse in geeigneten hohen Gefäfsen, wobei es sich oben ansammelt, oder man verdampft es durch längeres Erwärmen. Das rückständige Öl krystallisiert beim Erkalten und erstarrt schliefslich zu einem öldurchtränkten Krystallbrei. Die Krystallisation ist meist nach 24 Stunden beendet. Durch Pressen und Centrifugieren entfernt man das anhaftende Öl, und durch Waschen mit Alkohol kann das Produkt leicht weiter gereinigt, eventuell kann es aus Alkohol umkrystallisiert werden. Die Wiederzersetzung geschieht durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure und Abblasen des Benzaldehyds mit Wasserdampf. Aus dem Destillationsrückstand bläst man später nach Zusatz von Alkali oder Kalkmilch auch das p-Xylidin ab. Es ist ganz rein, siedet bei 213,5, und erstarrt beim Abkühlen zu einer bei 15° schmelzenden Masse.

Weiter kommt also jetzt die Trennung der Xylidine durch Destillation ihrer Chlorhydrate hinzu (siehe Seite 1135).

Trennung isomerer u. s. w. Nitrokörper.

Die Trennung des Ortho- vom Paranitrophenol führten wir bereits Seite 1128 und die der drei Nitraniline Seite 1136 an.

Die Trennung des Gemisches von Ortho- und Paranitrotoluol, wie man es beim Nitrieren von Toluol erhält, die über die aus ihnen durch Reduktion erhaltenen Amine führt, ist recht umständlich. Auch die Trennung mit arseniger Säure soll unbequem sein, weil schliefslich ein schwer zu trennendes Gemisch von o-Nitrotoluol und Azoxyverbindungen erhalten wird. Diese letztere Scheidung rührt von LÖSNER[1] her. Nach ihm besitzen nämlich Orthonitrokörper die merkwürdige Eigenschaft, von arsenigsauren Alkalien nicht angegriffen zu werden, siehe auch Seite 952. Wird gewöhnliches käufliches o-Nitrotoluol mit wässerigen Lösungen von ihnen erhitzt, so färbt es sich dunkelgelb. Das Öl, welches nach der Reduktion hauptsächlich p-Toluidin neben geringen Mengen Azoxyverbindungen als Verunreinigung enthält, wird mit Salzsäure mehrmals durchgeschüttelt, schliefslich mit Wasserdämpfen übergetrieben und das farblose Destillat für sich aufgefangen. Es ist die reine Orthoverbindung. Dagegen hat sich nun gezeigt, dafs die Sulfide und Hydrosulfide der Alkalien und alkalischen Erden eine kräftiger reduzierende Wirkung auf das p- als auf das o-Nitrotoluol ausüben, so dafs sich hierauf eine Trennung[2] gründen läfst, bei der das o-Nitrotoluol rein, das Paraprodukt als p-Toluidin gewonnen wird.

Brauchbar sind die Sulfide und Hydrosulfide von Natrium, Kalium u. s. w., ganz besonders sollen sich Leblancsodarückstände eignen. Die Ausführung

[1] *J. pr. Ch.* 2. 50. 567. — [2] *D. R.-P.* 92991.

des Verfahrens gestaltet sich so, dafs 200 kg Nitrotoluol, wie es durch Nitrieren von Toluol erhalten wird, 400 kg Leblancsodarückstände und 400 Liter Wasser 12 Stunden lang in einem mit Rührwerk versehenen Kessel erhitzt werden. Die Toluidine und unveränderten Nitrotoluole werden alsdann mit Wasserdampf abgeblasen, vom Wasser getrennt, und mit verdünnter Säure behandelt. Das zurückbleibende Nitrotoluol siedet innerhalb 2—3°. Nach dem Ausfällen des Gemisches der Toluidine mittels Alkali wird aus ihm das p-Toluidin durch Ausfrieren und Ausschleudern erhalten.

Chloriert man o-Nitrotoluol

CH_3 NO_2

bei höherer Temperatur, so erhält man neben unverändertem Ausgangsmaterial o-Chlortoluol, o-Chlorbenzylchlorid sowie o-Nitrobenzylchlorid.

CH_3 Cl CH_2Cl Cl CH_2Cl NO_2.

Letztere beiden gewinnt man am besten in Form der durch Verseifung aus ihnen erhaltbaren Alkohole, also des Chlorbenzylalkohols und des Nitrobenzylalkohols. Dieses kann durch Überführung der beiden Chlorierungsprodukte mittels Natriumacetats oder Benzoats in ihre Ester[1] (siehe Seite 563) und deren nachherige Verseifung geschehen, wird aber jetzt weit bequemer durch ihre direkte Überführung in die Alkohole mittels Kalium- oder Natriumkarbonat erreicht. Dazu werden 500 kg Rohchlorierungsprodukt[2] des o-Nitrotoluols mit einer Lösung von 300 kg Soda in 4000 Litern Wasser bei 85° ungefähr 24 Stunden lang am besten unter Luftabschlufs gut verrührt, wobei das Fortschreiten bezw. das Ende der Reaktion durch Bestimmung des Chlornatriumgehaltes kontrolliert wird. Nach beendigter Umsetzung läfst man unter Rühren erkalten und trennt das Öl, welches nunmehr aus einer Lösung von o-Nitrobenzylalkohol und o-Chlorbenzylalkohol in o-Nitrotoluol und o-Chlortoluol besteht, von der Salzlösung. Aus ihr lassen sich noch geringe Mengen Nitrobenzylalkohol durch Eindampfen gewinnen. Da der o-Chlorbenzylalkohol sich nicht direkt aus dem Gemisch gewinnen zu lassen schien, wurde vorgeschlagen, ihn in demselben[3] zu o-Chlorbenzaldehyd zu oxydieren, und diesen in Form seiner Bisulfitverbindung zu isolieren. Hernach[4] ward aber gefunden, dafs sich das Verseifungsöl auch mittels fraktionierter Destillation im Vakuum zerlegen läfst. Dabei gewinnt man in den ersten Fraktionen reines o-Chlortoluol, sodann reines o-Nitrotoluol, hierauf, meist nach einer kleinen Zwischenfraktion, reinen o-Chlorbenzylalkohol. Diese Zwischenfraktion wird nochmals

---

[1] Engl. Patent 11259 (1898).
[2] *D. R.-P.* 128046, siehe auch *D. R.-P.* 104360. — [3] *D. R.-P.* 110010.
[4] *D. R.-P.* 128998 (1902).

destilliert, nachdem man ihr zuvor durch Abkühlen den gröfseren Teil des o-Chlorbenzylalkohols, der in der Kälte krystallisiert, entzogen hat. Sobald sämtlicher o-Chlorbenzylalkohol überdestilliert ist, was man am Stande des Thermometers leicht erkennt, empfiehlt es sich, die Destillation zu unterbrechen und den rückständigen o-Nitrobenzylalkohol im Vakuum ohne jede Fraktionierung überzutreiben.

Beim Nitrieren von Benzol entsteht m-Dinitrobenzol in bei weitem gröfster Menge. RINNE und ZINCKE haben aus den Rückständen der Darstellung dieses Körpers seine zwei damals noch unbekannten Isomeren durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig in kleinen Quantitäten isolieren können und ihre Konstitution festgestellt.[1] Der von ihnen eingeschlagene Weg leidet jedoch an dem Übelstand, dafs er mehrfaches Umkrystallisieren mit grofsen Mengen Flüssigkeit erfordert und nur sehr geringe Ausbeuten liefert. Die genannten Rückstände schmelzen bei 50—70°. Sie bestehen noch gröfstenteils aus m-Dinitrobenzol, und enthalten nach LOBRY DE BRUYN[2] mindestens 15—20 % o- und nur sehr wenig p-Dinitrobenzol. Es gelingt nun nach ihm, das o-Dinitrobenzol, wenigstens gröfstenteils, dadurch zu isolieren, dafs man sich als Lösungsmittel der Salpetersäure des Handels vom spez. Gewicht mindestens 1,4 bedient, während wir im Anschlufs hieran sogleich ein anderes Verfahren finden, das die Darstellung reinen m-Dinitrobenzols bezweckt. Wie in allen Lösungsmitteln löst sich das leichter schmelzende m-Dinitrobenzol (89°) weit mehr in dieser Säure auf als das höher schmelzende o-Dinitrobenzol (115°), der Regel von CARNELLEY gemäfs. Er verfährt deshalb in folgender Weise: Man erhitzt in einem Ballon auf dem Wasserbade eine gewisse Quantität (0,5—1 kg) der Rückstände mit dem zweifachen Gewicht Salpetersäure, bis die schmelzende Masse sich gelöst hat. Dann läfst man die Lösung während ungefähr einer halben Stunde auf direkter Flamme sanft sieden, bis die Entwickelung roter Dämpfe fast aufgehört und die Lösung sich beinahe entfärbt hat. Durch diese Behandlungsweise werden harzige Verunreinigungen zerstört und erhält man sogleich ein fast reines Produkt. Die heifse Lösung wird jetzt in einem oder mehreren grofsen Ballons in das ungefähr fünf- bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure unter Umrühren eingegossen. Es ist notwendig, eine so grofse Menge Säure zu nehmen, um beim Erkalten der Ausscheidung der gelösten Körper in flüssigem Zustande vorzubeugen. Man sieht, indem die Temperatur langsam sinkt, in der lauwarmen Lösung sich allmählich undurchsichtige Teile bilden, welche sich bald in Krystalle von reinem o-Dinitrobenzol verwandeln. Wenn ihre Menge, welche teilweise an den Wänden des Ballons haftet, ziemlich reichlich geworden, und ehe die Bildung von undeutlich krystallinischen Partien, die aus unreinem m-Dinitrobenzol bestehen, anfängt, filtriert man über Glaswolle in einem grofsen Porzellansiebtrichter ab und wäscht einige Male mit geringen Mengen Salpetersäure aus. Bei gut gelungener Operation erhält man fast reines o-Dinitrobenzol, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt (115°) zeigt. Er hat so in einer einzigen Operation aus 5 kg Rückständen mehr als 800 g o-Dinitrobenzol erhalten, also 15—20 %. Aus der abfiltrierten Lösung scheidet sich beim weiteren Erkalten nach und

[1] *B.* 7. 1372. — [2] *B.* 26. 266.

nach fast alles Gelöste ab, das jedenfalls gröſstenteils aus gleichzeitig teilweise gereinigtem m-Dinitrobenzol besteht (Schmelzpunkt 70°). Filtriert man auch dieses ab, so kann die Säure noch einmal zu einer neuen Operation verwendet werden.

Weiter war bekannt, daſs die Reaktionsfähigkeit des o-Dinitrobenzols Basen gegenüber recht verschieden von der der Metaverbindung ist, und sie hat in folgender merkwürdigen Weise zur Trennung der Isomeren und speziell zur Reingewinnung von m-Dinitrobenzol geführt.

Nach Laubenheimer[1] und Lobry de Bruyn[2] reagiert o-Dinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak bei 100° innerhalb 8 Stunden glatt unter Bildung von o-Nitranilin, dessen weit bequemere Darstellung aus Oxanilid wir bereits von den Nitriermethoden, (Seite 773) her kennen. Weiter haben nun Marquart und Schulz[3] gefunden, daſs man durch Einwirkung primärer und sekundärer Amine wie Methyl-, Äthyl-, Dimethyl-, Benzyl-amin und Anilin, dessen Homologen und Analogen auf o-Dinitrobenzol, allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° innerhalb weniger Minuten, eine glatte Umsetzung zu den bis dahin nur auf anderen Wegen zugänglichen alkylierten o-Nitranilinen erreichen kann, so daſs man zu diesem Zwecke nicht von reinem o-Dinitrobenzol auszugehen braucht, sondern ebenso gut die bei der Reindarstellung von m-Dinitrobenzol aus dem Nitrierprodukt des Benzols mit Salpeterschwefelsäure entfallenden Rückstände, welche o-Dinitrobenzol enthalten, verwenden kann, wobei nun neben alkylierten Nitranilinen gleichzeitig weiteres ganz reines m-Dinitrobenzol gewonnen wird.

Man verfährt dazu so, daſs man 100 kg solcher Rückstände nach Feststellung ihres Gehaltes an o-Dinitrobenzol mit etwas mehr als der nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{NO_2\,(1)}_{NO_2\,(2)} + 2\,CH_3.NH_2 = C_6H_4{<}^{NO_2}_{NH.CH_3} + CH_3.NH_2.HNO_2$$

erforderlichen Menge wässeriger Methylaminlösung und 200 Liter Alkohol in einem mit Rührwerk versehenen emaillierten Druckkessel unter Umrühren rasch auf 100° erhitzt, diese Temperatur 5 Minuten erhält, und sodann abkühlt. Die erkaltete Masse verrührt man mit der nötigen Menge Natronlauge und treibt Alkohol und Methylamin mittels indirekten Dampfes ab. Der halbflüssige Destillationsrückstand wird durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Wasser vom Natriumnitrit befreit, und mit 20 prozentiger Salzsäure unter gutem Durcharbeiten zum Kochen erhitzt, wobei die Nitrobase in Lösung geht und nach dem Erkalten von dem m-Dinitrobenzol $C_6H_4{<}^{NO_2\,(1)}_{NO_2\,(3)}$ durch Filtration getrennt wird. Zur quantitativen Gewinnung der Nitrobase ist es nötig, das m-Dinitrobenzol wiederholt mit Salzsäure zu digerieren. Zur Gewinnung der freien Nitrobase wird die salzsaure Lösung mit überschüssigem Alkali versetzt, worauf dieselbe als rotgelbes bald erstarrendes Öl erhalten wird. Das vom Orthoprodukt befreite m-Dinitrobenzol ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein.

Man kann auch so verfahren, daſs man 168 kg Rückstände, welche ca. 40 % o-Dinitrobenzol enthalten, mit 300 kg Anilin eine Stunde lang kocht, nach dem Erkalten mit der nötigen Menge Natronlauge versetzt, und das

---

[1] *B.* 11. 1155. — [2] *B.* 26. 267. — [3] *D. R.-P.* 72253.

unverbrauchte Anilin mit Wasserdampf abbläst. Der krystallinisch erstarrte Rückstand wird sodann zwecks Entfernung des entstandenen Amidoazobenzols wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und das ungelöst bleibende durch Krystallisation in m-Dinitrobenzol und o-Nitrodiphenylamin getrennt.

Nach Erhart[1] lassen sich Gemische der drei isomeren Nitrobenzaldehyde folgender Art auf die Orthoverbindung verarbeiten. 15,1 Teile des Gemisches werden mit etwa 50—60 Raumteilen einer Natriumbisulfitlösung vom spez. Gew. 1,4 unter Vermeidung von Überhitzung in die Bisulfitverbindung übergeführt, unter Zusatz von 60—70 Teilen Wasser bei etwa 45° gelöst und zum Krystallisieren gestellt. Nach 48 Stunden wird die Mutterlauge von den Krystallen getrennt. Sie enthält fast nur die o-Verbindung, während die Isomeren nebst wenig o-Verbindung auskrystallisiert sind, worauf man diese durch Zerlegen der Mutterlauge rein erhält.

Hinsichtlich der Verwendung der Bisulfitverbindungen von Aldehyden zu ihrer Trennung aus Gemischen sei nochmals auf Seite 461 hingewiesen.

Trennung von Phenolen und nahestehenden Alkoholen.

Die Reindarstellung von Guajakol $C_6H_4<^{OH}_{O.CH_3}$ mittels seiner Bariumverbindung finden wir Seite 462, die auch sonstiger Phenoläther mittels Kaliumkarbonats Seite 470. In ganz anderer Weise will Byck[2] Phenole reinigen, indem von ihm die Art und Weise, wie das krystallisierte Salicylidchloroform mit seinem hohen Gehalt an Chloroform zur Reindarstellung des letzteren Anwendung gefunden hat (siehe Seite 116) hierfür zu verwerten gesucht wird. Denn manche Phenole haben ihm zufolge die Eigenschaft, mit Chlorcalcium zu krystallisieren. Da nun diese Eigenschaft wiederum anderen Phenolen, und allen indifferenten Substanzen wie Kohlenwasserstoffen fehlt, ist sie zur Isolierung und Trennung von Phenolen verwendbar.

Zur Darstellung derartiger Verbindungen können beispielsweise einerseits Chlorcalcium, (Chlorlithium, Chlorstrontium, Natriumformiat, Natrium-, Kalium-Bleiacetat u. s. w.), andererseits Carvacrol, o-Chlorphenol, Guajacol, Kreosol, Eugenol u. s. w. dienen. Aber nicht jedes dieser Salze reagiert mit jedem der Phenole. Die entstehenden krystallphenolhaltigen Verbindungen sind farblose, meist luftbeständige Pulver, und bilden sich nur bei Abwesenheit von Wasser. Die zu ihrer Darstellung dienenden Substanzen müssen daher sorgfältig bis zur Entfernung des Krystallwassers getrocknet werden. Das Auswaschen darf deshalb auch nicht mit Äther geschehen, weil dessen Wassergehalt zersetzend wirkt. Es ist somit selbstverständlich, dafs man diese Salzverbindungen nicht durch Schütteln der Phenole mit einer wässerigen Salzlösung gewinnen kann. Bei den hier in Betracht kommenden Verbindungen addiert sich ein neutrales Salz zu einem zwei- oder einwertigen Phenol, und die Wiedergewinnung der Phenole aus den Salzverbindungen gestaltet sich sehr einfach. Man übergiefst letztere mit Wasser, und treibt das Phenol, das sich schon in der Kälte schnell und quantitativ ausscheidet, mit Dampf über, oder

[1] *D. R.-P.* 116124. — [2] *D. R.-P.* 100418.

äthert aus. Die zurückbleibende Salzlösung wird eingedampft und wieder verwendet.

So kann man auf diesem Wege aus dem flüſsigen Guajakol krystallisiertes, aus dem Kreosot die zweiwertigen Phenole und sogar direkt Krystallguajakol gewinnen u. s. w. Man verreibt z. B. gleiche Teile flüssiges Guajakol und Chlorcalcium (oder Natriumacetat). Die zum Teil erstarrte Masse wird mit Petroläther angerührt, abgesaugt, und sorgfältig gewaschen. Das trockene Salz giebt mit Wasser zersetzt Guajakol, welches in der Kälte krystallisiert. Geringe flüssige Beimengungen werden abgegossen. Gleiche Teile Kreosot und Chlorcalcium in Reaktion gebracht, und wie angegeben verarbeitet, liefern ca. 50 $^0/_0$ Phenole in Form von Chlorcalciumverbindungen. Die aus letzteren isolierten Phenole sind zweiwertig. Im ganzen wird diese Methode wohl nur ungefähre Reindarstellungen ermöglichen, also Zwischenprodukte liefern, deren völlige Reinigung dann leichter sein mag.

Wie auch hier das Sulfonieren herangezogen werden kann, ersehen wir aus folgendem:

Im Steinkohlenteer kommen alle drei isomeren Kresole $C_6H_4<^{CH_3}_{OH}$ vor. Für Desinfektionszwecke (siehe Seite 142) konnte das Gemisch als solches gebraucht werden. Anders für die chemische Weiterverarbeitung. Behandelt man dasselbe z. B. ganz wie Phenol für die Pikrinsäuredarstellung, nitriert also in Gegenwart von Schwefelsäure, so führt das zu einem Trinitrokresol, das ausschlieſslich Abkömmling des m-Kresols ist. Alles o- und p-Kresol, welches im Kresolgemisch vorhanden ist, verschwindet beim Nitrierprozeſs, indem es vollständig oxydiert wird. Das führt zu groſsen Verlusten an Salpetersäure, indem man, da das rohe Kresol durchschnittlich aus 35 $^0/_0$ m-Kresol, 25 $^0/_0$ p-Kresol und 40 $^0/_0$ o-Kresol besteht, ungefähr die dreifache Menge an Salpetersäure, wie für die Überführung nur seines Gehaltes an m-Kresol in Trinitro-m-kresol nötig ist, verbraucht. Danach ist diese Gewinnungsmethode für Trinitro-m-kresol eigentlich nur fürs Laboratorium geeignet. Nach Raschig[1] gelingt es allerdings, durch oft wiederholtes Fraktionieren das o-Kresol, das bei 188^0 siedet, vom m- und p-Kresol, deren Siedpunkt bei 200^0 liegt, zu trennen. Man gelangt so zu einem Gemisch, das aus ungefähr 60 $^0/_0$ m-Kresol und 40 $^0/_0$ p-Kresol besteht, welches beim Nitrieren nur ungefähr das Doppelte von dem an Salpetersäure braucht, was für die 60 $^0/_0$ m-Kresol nötig wäre. Sein Verfahren zur weiteren Trennung auch dieses letzteren Gemisches beruht darauf, daſs m-Kresolsulfosäure in Schwefelsäure sehr leicht löslich ist, während p-Kresolsulfosäure wie auch ihr Natriumsalz darin schwer löslich sind, und es gestaltet sich folgender Art:

Man löst 10 kg des Gemisches von m- und p-Kresol in 40 kg konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt die Lösung eine Stunde auf 100^0, worauf sie eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Sie verwandelt sich in dieser Zeit in einen Krystallbrei, welcher aus Krystallen von p-Kresolsulfosäure und einer Mutterlauge von m-Kresolsulfosäure und überschüssiger Schwefelsäure besteht. Sowohl aus den Krystallen, wie aus der Mutterlauge kann man durch überhitzten Wasserdampf den Sulforest ab-

---

[1] *D. R.-P.* 112545.

spalten und reines p- und m-Kresol herstellen. Handelt es sich aber um Darstellung von Trinitro-m-kresol, so wird man die Mutterlauge, die jetzt fast nur noch m-Kresol enthält, direkt nitrieren. Man kann auch so verfahren, dafs man 10 kg des Gemisches von m- und p-Kresol mit 30 kg Oleum von 20 % SO_3-Gehalt mischt, womit Lösung und Temperaturerhöhung auf 160° eintritt, und die Sulfonierung sich augenblicklich vollzieht. Nunmehr kühlt man ab, und mischt unter ständiger Kühlung, so dafs die Temperatur nicht über 50° steigt, 10 Liter Wasser zu, worauf das Gemisch bereits nach 24 Stunden erstarrt ist, und ebenfalls in der angegebenen Weise verarbeitet werden kann.

Später hat Raschig[1] weiter angegeben, dafs die Trennung der m- und p-Kresolsulfosäure auch dadurch gelingt, dafs man ihre Mischung mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Die m-Kresolsulfosäure wird nämlich bereits bei einer Temperatur von 120—130° gespalten, während der Zerfall der Parasäure erst bei ca. 140—160° eintritt. Zur Einhaltung der Temperaturgrenze verfährt man am besten so, dafs man dem sulfonierten rohen Gemisch so viel Wasser beimischt, dafs sein Siedepunkt bei 125—130° liegt. Beim Einleiten des Dampfes geht jetzt m-Kresol über, während p-Kresolsulfosäure zurückbleibt, worauf man hernach zu deren Spaltung stärker überhitzten Dampf einleitet.

Zur Trennung der drei Kresole bediente sich etwa 8 Jahre früher Riehm[2] ihrer Bariumsalze, und wollte damit ihre Gewinnung aus den Kreosoten des Braunkohlen-, Steinkohlen- und Holzteers erreichen. Er bringt dazu die schon möglichst durch Destillation gereinigten Phenolkörper mit so viel Barythydrat und Wasser zusammen, als zur Neutralisation der Phenole nötig ist, d. h. bis das Gemisch nicht mehr nach Phenolkörpern riecht. Hierbei gehen sie als Bariumsalze in Lösung, während sich alle fremden Beimengungen des Phenolgemisches absetzen. Den Bariumsalzen anhaftende Öle können auch, falls es notwendig ist, durch Auskochen entfernt werden.

Das Bariumsalz des Phenols löst sich nun in 40 % seines Gewichtes an Wasser von 100° C., das Salz des Orthokresols erfordert zur Lösung 150 %, das des Parakresols 325 % Wasser von 100° C. Das in siedendem Wasser sehr leicht lösliche Metakresolsalz bildet beim Eindampfen schliefslich eine schmierige Masse, die nicht krystallisiert. Die rohe Lösung wird deshalb eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Hierbei krystallisieren die Bariumsalze des Phenols, sowie des Ortho- und Parakresols aus, während das Bariumsalz des Metakresols in Lösung bleibt. Die Krystallmasse wird abgeprefst und durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Da nun die Bariumsalze des Phenols, des Ortho- und des Parakresols verschiedene Löslichkeit im Wasser besitzen, können sie durch fraktionierte Lösung der Krystallmasse getrennt werden, worauf man die einzelnen Phenolkörper aus ihren Bariumsalzen durch Salzsäure abscheidet. Zu diesem Zwecke verfährt man wie folgt: Man setzt zu der zuvor gepulverten Krystallmasse behufs Gewinnung des Phenolsalzes halb so viel Wasser, als man dem Gewichte nach Phenolsalz in dem Gemenge erwartet. Der Brei wird erhitzt und siedend filtriert. Das Filtrat enthält der Hauptmenge nach Phenolbarium. Der verbleibende Rückstand wird nun mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht siedenden Wassers, auf das

---

[1] *D. R.-P.* 114975. — [2] *D. R.-P.* 53307.

zu erwartende Orthokresol gerechnet, behandelt, und ebenfalls heifs filtriert. Den jetzt noch vorhandenen Rückstand nimmt man mit dem $3^1/_2$ fachen Gewicht siedenden Wassers auf und filtriert wieder heifs. Das Filtrat liefert das Parakresol.

In einigen Harzen wie Xanthorreaharz, Tolubalsam u. s. w. findet sich neben Zimtalkohol $C_6H_5-CH=CH-CH_2.OH$ Phenylpropylalkohol $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2.OH$. Diese lassen sich durch Fraktionieren nicht, wohl aber durch Behandeln mit konzentrierter Ameisensäure mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln wie Oxalsäure, Schwefelsäure u. s. w. trennen, indem hierbei der Zimtalkohol völlig verharzt wird, während der Phenylpropylalkohol in seinen Ester übergeht. Man kocht dazu 10 kg des Gemisches beider Alkohole[1] mit 10—15 kg Ameisensäure vom spez. Gew. 1,22 eine Stunde lang am Rückflufskühler. Alsdann destilliert man den gröfsten Teil der überschüssigen Ameisensäure ab und treibt aus dem Destillationsrückstande das gebildete Phenylpropylformiat mit Wasserdampf über. Es wird seinerseits durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder Schütteln mit starker wässeriger Lauge verseift, und der freigewordene Phenylpropylalkohol mit Wasserdampf und im Vakuum rektifiziert.

Wir finden im Vorangehenden Trennungen oder Reindarstellungen folgender Körper:

Anilin von Toluidin S. 1135. 1137.

Chlorbenzaldehyd S. 1129.
Chlorbenzylchlorid von Nitrobenzylchlorid S. 1142.
Chlortoluol S. 1129. 1142.

Dinitrobenzol S. 1143.

Guajakol S. 1145.

Kreosol S. 1145.
Kresol S. 1146.

Methylnaphtalin S. 1127..

Naphtalindisulfosäure S. 1132.
Naphtalinsulfosäure S. 1127.
Naphtylamindisulfosäure S. 1131.
Naphtylaminsulfosäure S. 1133.

Nitranilin S. 1136.
Nitrobenzaldehyd S. 1145.
Nitronaphtalinsulfosäure S. 1127.
Nitrophenol S. 1128.
Nitrotoluol S. 1141.
Nitrozimtsäureester S. 1127.

Phenylnaphtylaminsulfosäure S. 1132.
Phtalsäure S. 1128.
Propylbenzolsulfosäure S. 1134.

Saccharin S. 1133.
Salicylsäure S. 1128.

Toluidin S. 1138.
Toluolsulfosäure S. 1130.

Xylidin S. 1139.

Zimtalkohol von Phenylpropylalkohol S. 1148.

[1] *D. R.-P.* 116091.

Verseifen von Estern und Cyaniden.

Man verseift Ester mit:

Wasser sowie Lösungen neutraler und schwach saurer Salze.

Alkalien:
- *a*) *Ammmoniak*,
- *b*) *Bleioxyd* (*Silberoxyd*),
- *c*) *Bariumhydroxyd*,
- *d*) *Calciumhydroxyd*,
- *e*) *Kali- und Natronlauge*,
- *f*) *Natriumäthylat.*

Säuren:
- *a*) *Bromwasserstoffsäure*,
- *b*) *Jodwasserstoffsäure*,
- *c*) *Salzsäure*,
- *d*) *Schwefelsäure*,
- *e*) *Essigsäure*,
- *f*) *Salpetersäure*,
- *g*) *Schweflige Säure.*

Aluminiumchlorid.

Man verseift Cyanide mit:

Alkalien:
- *a*) *Kalilauge*,
- *b*) *Natronlauge.*

Säuren:
- *a*) *Bromwasserstoffsäure*,
- *b*) *Jodwasserstoffsäure*,
- *c*) *Salzsäure*,
- *d*) *Schwefelsäure.*

A. Ester.

Unter Verseifen von Estern verstehen wir ihre Zerlegung in die Säure und den Alkohol, aus welchen wir sie uns entstanden denken. Die meisten Verseifungsmittel liefern die Säuren als solche oder als Alkalisalze, aus welch letzteren man sie mittels Mineralsäuren in Freiheit setzt. Das Natriumäthylat führt aber viele Ester nur in die Form einfacherer Ester, als es das Ausgangsmaterial ist, über. Man wendet es daher hauptsächlich in den Fällen an, wo die Gewinnung des Alkohols aus dem betreffenden Ester die Hauptsache ist. Weiter giebt es Verseifungsmittel, wie die Halogenwasserstoffsäuren oder Aluminiumchlorid, die den Alkohol nicht als solchen, sondern als Halogenderivat abspalten. Man braucht sie daher nur, wenn die Gewinnung der Säure aus dem Ester Zweck des Verfahrens ist.

Nur vereinzelte Ester primärer Alkohole lassen sich mit Wasser allein oder durch Salzlösungen spalten, während die Ester sekundärer und tertiärer Alkohole weit weniger feste Verbindungen sind. Im allgemeinen wird man Alkalien oder Säuren für ihre Zerlegung anwenden müssen. Bis jetzt nimmt man fast nur Mineralsäuren, aber Essigsäure kann z. B. auch sehr geeignet sein. Auf Alkalien wird man bei Nitrokörpern wegen der Empfindlichkeit dieser Gruppe gegen Alkali verzichten.

Folgendes sei als allgemeines Beispiel hierfür angeführt. Beilstein und Kuhlberg, die die Ester der isomeren Nitrozimtsäuren zu ihrer Trennung benutzt haben (siehe Seite 1127), zerlegten diese, um zu den freien Säuren

zu kommen, mit alkoholischem Kali.[1] Da nach MÜLLER[2] hierbei aber immer stark gefärbte Nebenprodukte auftreten, welche die abgeschiedenen Säuren hernach verunreinigen, verseifte er sie mit einer ziemlich konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat, was zu schwach gelben Produkten führte. DREWSEN[3] giebt dann an, dafs er, weil also Alkalien die Nitrogruppe angreifen, die Verseifung mit einem Gemisch gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser vorgenommen habe, worauf sie sich glatt und in kurzer Zeit vollzog. Doch arbeitet man man FISCHER und KUZEL[4] besser so, dafs man 150 g des zerriebenen Esters in 375 ccm Wasser sehr gut verteilt, 750 g konzentrierte Schwefelsäure zugiebt, und energisch umschüttelt. In wenigen Minuten geht alles in Lösung, worauf man unter weiterem Schütteln noch 750 g konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, und bald die Nitrozimtsäure rein weifs auszufallen beginnt.

Jetzt kommt für Spaltungen nitrierter Ester auch noch das Aluminiumchlorid in Betracht.

Die Aufgabe, von zwei veresterten Karboxylgruppen einer zweibasischen Säure nur die eine zu verseifen, werden wir auf sehr verschiedene Art gelöst sehen. Wenn, wie FRIEDLÄNDER und MÄHLY[5] fanden, eine Verseifung des Dinitrozimtsäureesters von der Konstitution

$$C_6H_4(NO_2)-CH=C<\begin{matrix}NO_2\\COO.C_2H_5\end{matrix}$$

durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren nicht gelingt, weil erstere ihn unter Braunfärbung zersetzen, letztere ihn glatt in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin spalten, so gelingt dieses vielleicht nach einer neueren Methode. Sonst sind wohl kaum unspaltbare Ester bekannt.

Mit Gesetzmäfsigkeiten bei Spaltung von Estern hat sich V. MEYER beschäftigt.

Auf Seite 540 finden wir das Nähere über sein Gesetz, demzufolge, wenn die beiden Orthostellungen in einer substituierten Benzoesäure neben dem Substituenten durch Radikale wie NO_2, CH_3, COOH, Br u. s. w. besetzt sind, die Säure durch Alkohol und eine Mineralsäure nicht esterifizierbar ist. Im Anschlufs daran hat er[6] später auch die Verseifbarkeit solcher isomerer Ester geprüft.

Wird somit die Esterbildung dadurch erschwert, dafs die Raumerfüllung zweier benachbarter Radikale den Zutritt der Alkyle verhindert, so kann man annehmen, dafs diese, wenn sie einmal gewaltsam eingeführt worden sind, wiederum durch die Nähe jener benachbarten Radikale vor weiteren Angriffen geschützt werden. Zufolge dieser Erwägung sollen Ester der Säuren

[1] *Ann.* 163. 129. — [2] *Ann.* 212. 128. — [3] *Ann.* 212. 150.
[4] *Ann.* 221. 265. — [5] *B.* 16. 850.
[6] *B.* 28. 1262.

COOH

R R ,

welche sich schwierig erzeugen lassen — wenn einmal gebildet — auch viel schwieriger verseifbar sein als ihre leicht darstellbaren Isomeren. Diese sich aus der Hypothese ergebende Schlufsfolgerung hat die experimentelle Prüfung vollkommen bestätigt. Hierzu dienten die beiden Chlornaphtoesäuren, welche sich ganz verschieden bei der Esterifizierung verhalten:

I. Cl, C*, COOH   II. COOH, Cl .

Säure I verhält sich gleich einer o-o-disubstituierten Benzoesäure, indem das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom wie ein in o-Stellung befindlicher Substituent wirkt: sie gab mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte keinen Ester. Die Säure II dagegen, bei welcher nur einer der Orthoplätze neben dem Karboxyl besetzt ist, gab in der Kälte leicht und glatt mehr als 90 % Ester.

Beide Säuren wurden in ihre Äthylester übergeführt, und zwar Säure I mittels des Silbersalzes, Säure II mit Hilfe von Alkohol und Salzsäure, und dann die Verseifungsgeschwindigkeit in der Art bestimmt, dafs 0,7 g jedes der beiden Ester in 9,1 ccm Alkohol, gelöst mit einer Lösung von 1,71 g Ätznatron in 76 ccm Alkohol vermischt, und beide Verseifungsgemische im gleichen Wasserbade von 12° zwei Stunden stehen gelassen. Nach der alsdann erfolgten Verdünnung mit Wasser wurde der unangegriffene Ester mit Äther extrahiert, und die durch die Verseifung gebildete Säure aus der angesäuerten Lösung des Kaliumsalzes ebenfalls mit Äther extrahiert. Ester I ergab auf diesem Wege keine wägbare Menge Säure, Ester II 0,5 g Säure. Das Resultat zeigt, dafs der sich schwerer bildende Ester auch bei weitem schwerer verseift wird als der isomere.

Zum ganz gleichen Ergebnisse führte die Untersuchung der beiden Oxynaphtoesäuren der Formel

OH, C*, COOH und COOH, OH ,

von welchen die erste bei 0° keinen, die zweite dagegen ca. 90 % Ester giebt.

Ferner wies V. Meyer auf die Untersuchungen von Brühl (siehe Seite 529) hin, welcher bei symmetrischen Dikarbonsäuren, wie Kampfersäure, folgendes konstatiert hat: eine unsymmetrische Dikarbonsäure, welche durch die Formel

a.COOH
b.COOH

ausgedrückt sei, möge durch Alkohol und Salzsäure in ihren sauren Ester übergeführt werden, und der so entstehende saure Ester möge die Formel

$$\begin{array}{l} a.COO-CH_3 \\ \dot{b}.COOH \end{array}$$

haben. Das an a gebundene Karboxyl ist dann das leichter esterifizierbare. Stellt man nun andererseits den neutralen Ester

$$\begin{array}{l} a.COO-CH_3 \\ \dot{b}.COO-CH_3 \end{array}$$

dar und verseift diesen unvollständig, so wird nicht das schwerer, sondern das leichter einführbare Alkyl abgespalten, man erhält den zweiten isomeren sauren Ester

$$\begin{array}{l} a.COOH \\ \dot{b}.COO-CH_3 \end{array}$$

(siehe auch Seite 530).

Wasser sowie Lösungen neutraler und schwach saurer Salze.

Das direkte Zerlegen von Estern in ihre Komponenten durch Erhitzen mit Wasser gelingt bei den Fetten unter Zuhilfenahme hoher Temperaturen. Dazu soll man nach Wilson und Gwynne[1] so verfahren, dafs man die Fette auf etwa 300° erhitzt, und alsdann einen auf 315° erhitzten Dampfstrom durchleitet, wodurch sie in Fettsäuren und Glycerin zerfallen. [Bemerkt sei, dafs man aber heutzutage in der Technik entweder etwas Kalkhydrat oder Schwefelsäure als Verseifungsmittel anwendet.] Viel leichter also als die Ester der primären zerfallen die der sekundären und tertiären Alkohole. So hat Debus schon vor langer Zeit[2] empfohlen, den Essigsäureglykolester durch Erhitzen mit Wasser im Einschlufsrohr in seine Komponenten zu zerlegen, weil, wie er angiebt, die Ausbeute besser ist als beim Zerlegen mit Kalihydrat. Ja diese Spaltung geht so leicht vor sich, dafs nach Demole,[3] wenn man die Diacetylverbindung 18 Stunden mit 90prozentigem Alkohol kocht, sie in das Monoderivat übergeht.

$$\begin{array}{l} CH_2-O.C_2H_3O \\ | \\ CH_2-O.C_2H_3O \end{array} + C_2H_5.OH = \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-O.C_2H_3O \end{array} + C_2H_3O_2.C_2H_5\,.$$

Zur Abspaltung des Acetylrestes des Monoderivats genügt weiter nach Erlenmeyer,[4] sie 24 Stunden mit Wasser am Rückflufskühler zu kochen. Seelig[5] spaltete diese Acetylgruppe mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung ab. Dazu wurden 15 g Monoacetylderivat mit 8 g Natriumacetat (vielleicht besser Kaliumacetat) und 25 g absolutem Alkohol einige Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde durch Ätherzusatz das Natriumacetat abgeschieden, und durch Rektifizieren eine quantitative Ausbeute erzielt.

(Die Ester der tertiären Alkohole zerfallen schon allein dadurch, dafs man sie im Einschlufsrohr längere Zeit über ihren Siedepunkt erhitzt, in Säure und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff.)

Aber auch Einhorn und Rassow[6] erhielten durch 24stündiges Kochen

---

[1] Engl. Patent vom 28. Dez. 1843. — [2] *Ann.* 110. 318. — [3] *Ann.* 177. 49.
[4] *Ann.* 192. 149. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 39. 166. — [6] *B.* 25. 1377.

des Dihydroxyanhydroekgoninmethylesters mit Wasser unter Abspaltung des Alkohols die freie Säure.

Weiter wird nach EINHORN und MEYENBERG[1] auch der Hexahydroanthranilsäureäthylester

$$\begin{array}{c} H_2 \\ H_2\diagup\quad\diagdown H_2 \\ \quad\quad\quad\diagup H \\ H_2\diagdown\quad\diagup\diagdown NH_2 \\ H \quad\quad COO-C_2H_5 \end{array}$$

durch Erwärmen mit der 10fachen Menge Wasser unter Rückfluſs auf dem Wasserbade im Laufe von 12 Stunden völlig verseift. In gleicher Art wird nach EINHORN[2] auch der Hexahydrodimethylparaamidobenzoesäureester verseift.

Fassen wir die Haloidverbindungen der aliphatischen Reihe als Haloidester der zugehörigen Alkohole auf, so finden wir auch hier die leichte Spaltbarkeit durch Wasser in Alkohol und Haloidsäure. So erhitzte NIEDERIST[3] 26,2 g Methyljodid mit 400 ccm Wasser 8 Stunden im geschlossenen Raum im Wasserbade und erhielt in fast theoretischer Ausbeute die entsprechende Menge von Methylalkohol und Jodwasserstoffsäure. Beim Jodallyl führt schon Kochen am Rückfluſskühler zum quantitativen Zerfall.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2J + H_2O = CH_2{=}CH{-}CH_2.OH + HJ.$$

Weiter zeigten BUCHMANN[4] sowie THOMSEN,[5] daſs auch Monochloressigsäure durch vieltägiges Kochen mit Wasser in Oxyessigsäure, also Glykolsäure und Salzsäure übergeht. Wie aber später HÖLZER[6] angab, geht die Umsetzung weit leichter vor sich, wenn man dem Gemisch noch gepulverten Marmor zufügt. Ich möchte meinen, daſs sich in ähnlichen Fällen gefälltes Calciumkarbonat weit besser bewähren wird. Ätzkak ist nicht anwendbar, weil er die Glykolsäure sogleich zu Diglykolsäure kondensiert, also mit seiner entchlorenden Wirkung sich zugleich seine kondensierende Kraft geltend macht.

$$\left(CH_2<^{Cl}_{COO}\right)_2Ca + CaCO_3 + 2H_2O = \left(CH_2<^{OH}_{COO}\right)_2Ca + CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Er verfuhr so, daſs er 500 g Monochloressigsäure in 4 Litern Wasser löste, die Lösung mit 560 g sehr fein gepulvertem Marmor versetzte, und die Mischung am Rückfluſskühler erhitzte.

Nach Zusatz des Calciumkarbonats löst sich ungefähr die Hälfte desselben in der Kälte, die andere Hälfte beim Erhitzen, welches so lange fortgesetzt werden muſs, bis die Kohlensäureentwickelung gänzlich aufgehört hat, was 2—3 Tage erfordert. Nach beendeter Gasentwickelung erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, und es lassen sich mehrere Schichten von Krystallen unterscheiden. Die obere Hauptschicht besteht aus Krystallen von wasserhaltigem Calciumglykolat $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$. Dar-

[1] *B.* 27. 2470. — [2] *D. R.-P.* 82441. — [3] *Ann.* 196. 350. — [4] *B.* 4. 340. [5] *Ann.* 200. 76. — [6] *B.* 16. 2955.

unter befindet sich eine Schicht von wasserfreiem Calciumglykolat $Ca(C_2H_3O_3)_2$. Die unterste Schicht besteht aus einem Doppelsalz von Chlorcalcium und Calciumglykolat $CaClC_2H_3O_3 + 3H_2O$. Man stellt aus diesen Salzen das wasserhaltige Calciumsalz her, um mit einer grofsen Menge einer einheitlichen Substanz zu arbeiten. Dazu wird der Kolben wieder erwärmt, bis das wasserhaltige Salz gelöst ist, dann wird filtriert und der Rückstand mehrmals mit Wasser gekocht. Die Filtrate werden vereinigt. Man erhält auf diese Weise eine grofse Quantität Lösung von Calciumglykolat, welches in einigen Tagen auskrystallisiert ist. Durch Abpressen kommt man zum festen Calciumglykolat, das aber noch reichlich Chlorcalcium enthält, welches man mit wenig Wasser aus ihm auszieht. Auf diese Art hat er 66,3 % der theoretischen Ausbeute an Calciumsalz erhalten, das er mit der berechneten Menge Oxalsäure zerlegte, weil ein Überschufs an ihr das nachherige Krystallisieren der Glykolsäure hindert.

Auch Häussermann und Beck[1] führten das Orthonitrobenzylchlorid durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumkarbonat in den bei 74° schmelzenden Nitrobenzylalkohol über. Danach erscheint es also nicht ausgeschlossen, dafs manche Spaltung von Haloidestern mittels Kochens mit Wasser mit oder ohne Überdruck durch Zugabe von Calciumkarbonat erleichtert wird, bezw. dafs auf diese Art mancher leicht spaltbare Ester, bei dem bisher ätzendes Alkali verwendet wurde, durch dieses Mittel wird zerlegt werden können.

Doch wird das unlösliche Calciumkarbonat wohl manchmal durch das lösliche Natriumkarbonat übertroffen werden. Wenn auch ursprünglich die direkte Verseifbarkeit[2] des o-Nitrobenzylchlorids $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2Cl}$ mit wässeriger Kalium- oder Natriumkarbonatlösung zum Alkohol bestritten worden war, haben doch später Söderbaum und Widmann[3] gezeigt, dafs man o-Nitrobenzylalkohol auf diesem Wege erhalten kann, wenn man ein Gemisch von 10 g o-Nitrobenzylchlorid, 8 g entwässertem Kaliumkarbonat und 150 ccm Wasser 4 Stunden am Rückflufskühler kocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit von nadelförmig auskrystallisiertem o-Nitrobenzylalkohol. Ausbeute etwa 50 %. Sie ersetzten damit die vorher ausgearbeitete Methode von Paal und Bodewig,[4] die aus dem Chlorid zunächst das o-Nitrobenzylacetat oder o-Nitrobenzylbenzoat durch 8—10stündiges Kochen des Chlorids mit essigsaurem oder benzoesaurem Natrium in wässeriger Lösung darstellten und dann die Ester mit siedender Schwefelsäure oder alkoholischer Kalilauge verseiften. Die Ausbeute soll bei der Darstellung von o-Nitrobenzylbenzoat quantitativ sein, bei dem Verseifen des Benzoats 60—70 % der theoretischen Menge betragen und dürfte somit im Ganzen, da bei dem Umkrystallisieren des Benzoats doch kaum ein Verlust zu vermeiden ist, auf 60 % der theoretischen Menge, d. h. etwa 53 % des angewendeten o-Nitrobenzylchlorids geschätzt werden können. Die Ausbeute bei dem Acetate ist schlechter. Dafs man aber durch direktes Verseifen mit Sodalösung zu so gut wie

---

[1] *B.* 25. 2445. — [2] *D. R.-P.* 48722. — [3] *B.* 25. 3291.
[4] *B.* 25. 2961.

quantitativen Ausbeuten kommt, wenn man nicht bis zum Kochen des Gemisches erhitzt, ist dann wieder durch ein Patent[1] bekannt geworden. Als geeignetste Verseifungstemperatur wurden 85° festgestellt, und ferner wurde gefunden, dafs die Reaktion erst dann versagt, wenn man unter 70° heruntergeht. Man verwendet eine 5—10prozentige Karbonatlösung. Durch Veränderung ihrer Konzentration nach oben oder unten wird lediglich die Schnelligkeit der Verseifung beeinflufst. Für das Gelingen der Reaktion ist auch nötig, dafs jederzeit die Karbonatlösung und das geschmolzene Chlorid durch Rühren aufs innigste miteinander gemischt werden. Aufserdem empfiehlt es sich, den Sauerstoff der Luft bei der Verseifung möglichst auszuschliefsen. Ganz wie das o-Nitrobenzylchlorid verhält sich beim Verseifen das o-Chlorbenzylchlorid.

Wie das o-Nitrobenzylchlorid läfst sich auch der Essigsäurenitrobenzylester, das o-Nitrobenzylacetat,[2] und zwar schon durch eine äquivalente Menge Soda verseifen. Dazu wird das Acetat entweder direkt oder nach vorheriger Lösung in Alkohol mit einer verdünnten wässerigen Lösung der äquivalenten Menge Soda am Rückflufskühler bis zur völligen Verseifung gekocht.

Auch bei sonstigem besonders empfindlichen Ausgangsmaterial wird man statt Säuren oder Alkalien Salze anwenden, die vielleicht stärker als Calciumkarbonat, aber schwächer als Natriumkarbonat wirken müssen. Befinden sich z. B. in einem Körper sowohl an Sauerstoff- wie an Stickstoffatomen Acetylgruppen, so werden wohl die am Sauerstoff sitzenden Gruppen die leichter abspaltbaren und wird das Abspalten durch entsprechende Verseifungsmittel erreichbar sein. So verhält es sich mit dem Diacetylindoxyl.[3] Man kann bei ihm zu dem direkt nicht darstellbaren Monoacetylderivat

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N-CO-CH_3 \\ \end{matrix}\right\rangle CH \; (CO-CO-CH_3) + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N-CO-CH_3 \\ \end{matrix}\right\rangle CH \; (C-OH) + CH_3-COOH$$

kommen, wenn man als Verseifungsmittel so gelinde Mittel, wie neutrales Sulfit oder Bisulfit oder Natriumphosphat in Anwendung bringt. Man trägt dazu 1 Teil feingepulvertes Diacetylindoxyl in eine Auflösung von $1\frac{1}{2}$ Teilen Natriumsulfit in 20 Teilen Wasser ein, und erwärmt die Suspension unter gutem Rühren auf 70°. Allmählich tritt Lösung ein und bald beginnt das Monoacetylderivat sich in Nadeln abzuscheiden. Nimmt die Abscheidung nicht mehr zu, so unterbricht man die Reaktion. Mit Natriumphosphat läfst sich das Verfahren folgender Art ausführen. In seine 5prozentige Lösung trägt man 2% Diacetylindoxyl ein. Die Mischung wird unter Rühren mehrere Stunden am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt und die erhaltene Lösung von etwa noch vorhandenen geringen Mengen an unverseiftem Produkt abfiltriert, worauf aus dem Filtrat das Monacetylprodukt auskrystallisiert.

---

[1] *D. R.-P.* 128046. — [2] *D. R.-P.* 104360.
[3] *D. R.-P.* 108761.

Alkalien.

a) Ammoniak.

Ammoniak wird zur Verseifung von Fetten nicht verwendet, weil es diese nur sehr unvollständig ermöglicht. Zur Spaltung von Estern ist es unbrauchbar, weil es bei ihrer Zerlegung nicht die zugehörige Säure, sondern deren Amid liefert, also beim Essigester z. B. Acetamid,

$$CH_3—COO.C_2H_5 + NH_3 = CH_3—CO.NH_2 + C_2H_5.OH,$$

wie Liebig[1] festgestellt hat.

Ausnahmen sind hier kaum bekannt. Jedoch machten Einhorn und Konek[2] die merkwürdigen Beobachtungen, daſs R-Ekgoninmethylester, wenn man ihn mit konzentriertem wässerigem Ammoniak einige Stunden im Einschluſsrohr auf 90—100° erhitzt analog der entsprechenden L-Verbindung in R-Ekgonin und Methylalkohol gespalten wird. Wenn man den Methylester jedoch mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol 10—16 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so resultiert nach dem Eindunsten ein Öl, welches aus einem Gemenge von unverändert gebliebenem Methylester und entstandenem R-Ekgoninäthylester besteht. Da das Goldsalz des Methylesters leichter in Wasser löslich ist als das Aurochlorat des Äthylesters, so scheidet sich letzteres auf Zusatz von Goldchlorid zur angesäuerten Lösung des Reaktionsproduktes sofort in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 153° ab, während das Goldsalz des R-Ekgoninmethylesters bei 172° schmilzt. Zur Bestätigung der auffallenden und auf Massenwirkung zurückzuführenden Thatsache, daſs äthylalkoholisches Ammoniak einen Methylester in den Äthylester überzuführen vermag, haben sie zur Kontrolle nach der üblichen Salzsäuremethode aus R-Ekgonin den Äthylester bereitet. Das aus demselben dargestellte Goldsalz schmilzt ebenfalls bei 153°. Nach diesen Vorversuchen haben sie schlieſslich das R-Ekgoninamid erhalten, als sie den R-Ekgoninmethylester mit möglichst konzentriertem, methylalkoholischem Ammoniak 8—10 Stunden lang auf 140—150° im Einschluſsrohr erhitzten.

b) Bleioxyd (Silberoxyd).

Die Verseifung der Fette mit Bleioxyd ist uralt bekannt, und führt zu den Bleipflastern (fettsaurem Blei). Sie ist von Scheele[3] zur Darstellung des von ihm entdeckten Glycerins benutzt worden, und ist diese Methode lange Zeit im Laboratorium gebräuchlich geblieben. Das durch Kochen des Fettes mit Bleioxyd und Wasser erhaltene Pflaster trennt man von der wässerigen Flüssigkeit, entfernt etwas gelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff, und erhält das Glycerin durch Eindampfen des Filtrats.

Auch andere Ester verseift es. So löst nach Fehling[4] Bernsteinsäureester beim Erwärmen anfangs 10% Bleioxyd, und schlieſslich scheidet sich bernsteinsaures Blei ab, während Alkohol überdestilliert.

---

[1] *Ann.* 9. 130. — [2] *B.* 26. 969. — [3] Crells *Ann.* 2. 328.
[4] *Ann.* 49. 186.

Hanztsch[1] erhielt, als er das salzsaure Salz des Ammoniumhydrats des Nikotinsäureesters mit Silberoxyd behandelte, sogleich die freie Säure

$$\underset{\underset{Cl \quad CH_3}{N}}{\fbox{ring}}\!\!\text{C—COO.CH}_3 + 2\,H_2O = \underset{\underset{OH \quad CH_3}{N}}{\fbox{ring}}\!\!\text{C—COOH} + HCl + CH_3.OH,$$

wonach Silberoxyd ebenfalls verseifend zu wirken vermag.

c) Bariumhydroxyd.

Zwecks Verseifung kocht man die Ester längere Zeit mit Barytwasser am Rückflufskühler und erhitzt, wenn die Temperatur nicht genügt, im Einschlufsrohr. Die nach beendeter Reaktion an Barium gebundene Säure scheidet man durch eine stärkere Säure ab und schüttelt sie, wenn sie nicht ausfällt, aus. Will man das Bariumsalz gewinnen, so entfernt man durch Kohlensäure den Überschufs des Barythydrats und dampft zur Krystallisation ein. Sollte man den Alkohol gewinnen wollen, so treibt man ihn durch Destillation, eventuell im Wasserdampfstrom, über, und scheidet ihn aus dem Destillat durch reichlich zugegebene Pottasche ab oder schüttelt einen sich dazu eignenden Alkohol mit Äther aus.

Baeyer[2] verseifte den Äthylindoxylsäureester durch Kochen mit alkoholischem Barythydrat und erhielt die freie Äthylindoxylsäure durch darauffolgendes Ansäuern in weifsen Flocken.

Barytwasser wirkt ohne Zweifel weniger zersetzend als Kali- oder Natronlauge auf bei der Verseifung entstehende Säuren, welche dazu neigen, einmal die Elemente der Kohlensäure abzuspalten, wenn sie auch mit letzteren ebenfalls ohne Zersetzung unter den nötigen Kautelen erhalten werden können, wie wir weiterhin sehen werden. So teilte Conrad[3] mit, dafs, wenn man den Benzalmalonsäureester mit konzentriertem alkoholischem Kali verseift, sich unter Kohlensäureverlust Zimtsäure bildet

$$C_6H_5-CH{=}C{<}^{COO.C_2H_5}_{COO.C_2H_5} + 2\,H_2O = C_6H_5-CH{=}CH-COOH + CO_2 + 2\,C_2H_5.OH.$$

Als aber Claisen und Crismer[4] 10 g Ester mit 150 ccm Wasser und 18 g Bariumhydroxyd einige Stunden am Rückflufskühler kochten, lieferte das erhaltene Bariumsalz beim Zersetzen durch Salzsäure die Benzalmalonsäure. Die ihr in geringer Menge beigemischte Zimtsäure konnte ihr durch Auskochen mit Benzol oder Chloroform entzogen werden.

d) Calciumhydroxyd.

Kalkwasser verhält sich wie Barytwasser. Die Schwerlöslichkeit des Calciumhydroxyds läfst aber die Anwendung des Barytwassers meist bequemer erscheinen.

---

[1] *B.* 19. 32. — [2] *B.* 14. 1743. — [3] *B.* 14. 620. — [4] *Ann.* 218. 133.

Fette lassen sich in offenen Gefäſsen mit Kalk verseifen, von dem 15 % nötig sind. Milly zeigte dann 1831, daſs, wenn man sich geschlossener Gefäſse bedient, bei 10 Atmosphären Überdruck aber schon 2—3 % Kalk genügen, was geradezu eine Umwälzung in der damaligen Kerzenindustrie herbeiführte. Vielleicht mag ähnliches in Laboratorien bei sonstigen Estern angebracht sein.

e) Kalilauge und Natronlauge.

Bei Verseifungen ist Kalilauge im ganzen beliebter als Natronlauge, obgleich sie sich wohl gegenüber nicht zu kompliziert zusammengesetzten Estern in ihrer Wirkung gleich verhalten werden. Kalilauge bietet die Möglichkeit der Anwendung weit konzentrierterer Lösungen. Man verwendet wässerige und alkoholische Lösungen.

α) Wässerige Lauge.

Das beim Kochen mit wässerigen Laugen stattfindende Stoſsen und Schäumen kann sehr lästig werden, und hat man kleine Mengen mit sehr konzentrierter Lauge, z. B. aus 1 Teil Wasser und 2 Teilen Kalihydrat, zu verseifen, so führt man das lieber im Einschluſsrohr bei etwa 100° aus. Hat man mit wässeriger Lauge am Rückfluſskühler zu kochen, so thut man gut, der Flüssigkeit 10 % Alkohol zuzusetzen, wodurch das Schäumen sehr gering wird. Aber auch in diesem Falle kann ein Einschluſsrohr nötig werden, wenn nämlich die zu zerlegenden Ester so niedrig sieden, daſs die Lauge selbst unter Rückfluſs nicht auf sie wirken kann.

Im allgemeinen wird bei Verseifungen mit Lauge gekocht, aber so manche Verseifung geht auch schon in der Kälte vor sich, namentlich bei richtig gewählter Stärke der Lauge, und wenn man alkoholische Lösungen vorzieht. Aus den erhaltenen Lösungen wird man zumeist die Säure durch eine Mineralsäure frei machen, worauf sie sich abscheidet oder ausgeschüttelt werden kann. Ist dieses nicht der Fall, so wird man etwa wie Conrad verfahren, der mitteilt,[1] daſs die Darstellung der freien Säuren aus den hochmolekularen Alkylmalonsäureestern, wie sie auf dem Wege der Kondensation aus Acetessigester, Malonsäureester u. s. w. erhalten werden, erfahrungsgemäſs am besten auf die Weise geschieht, daſs man die verseifte Masse mit Essigsäure oder Salzsäure neutralisiert und alsdann durch Zusatz von Chlorcalciumlösung die Säure in Form ihres Calciumsalzes abscheidet. Aus dem ausgewaschenen meist krystallinischen Salz wird die Säure am besten durch Zusatz der auf das Calcium berechneten Menge Oxalsäurelösung frei gemacht. Filtriert man, nachdem man vorher längere Zeit gekocht hat, vom Calciumoxalat ab, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zieht den Rückstand behufs Trennung etwa noch vorhandener Oxalsäure mit Äther aus, so erhält man die betreffende Säure als weiſse krystallinische Masse, die man durch Umkrystallisieren auf einen konstanten Schmelzpunkt bringen kann.

Die Stärke der Laugen wird sehr verschieden gewählt, und bei kompliziertem Ausgangsmaterial müssen sich Stärke und Temperatur nach dem

[1] *Ann.* 204. 132.

beabsichtigten Zwecke richten, wie z. B. bei der Darstellung der Guajakolsulfosäure aus Veratrolsulfosäure (siehe weiterhin) oder bei der Benzylmalonsäureesterorthokarbonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH<\begin{matrix}COO.C_2H_5\\COO.C_2H_5\end{matrix}\\COOH\end{matrix},$$

bei welchen die nachherige Abscheidung des Spaltungsproduktes ebenfalls in spezieller Weise auszuführen ist.

Läfst man eine mit 1 Mol. Ätzkali versetzte Lösung ihres Kaliumsalzes eine Stunde lang stehen, so wird nach Wislicenus[1] die eine der beiden vorhandenen Estergruppen verseift. Ein etwa vorhandener Überschufs an Ätzkali wird nach dieser Zeit durch Einleiten von Kohlensäure in saures Karbonat übergeführt und in dieser Form durch Zusatz des vierfachen Volumens absoluten Alkohols ausgefällt. Durch viel Äther wird hernach die

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH<\begin{matrix}COO.C_2H_5\\COO.C_2H_5\end{matrix}\\COOK\end{matrix} + KOH = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH<\begin{matrix}COO.C_2H_5\\COOK\end{matrix}\\COOK\end{matrix} + C_2H_5.OH$$

filtrierte Lösung getrübt und ein sich allmählich ausscheidendes Kaliumsalz erweist sich nach dem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol als benzylmalonsäurekaliumäthylorthokarbonsaures Kalium. Kocht man aber die Benzylmalonsäureesterorthokarbonsäure mit überschüssiger Kalilauge, bis der anfangs sehr deutliche Geruch nach Äthylalkohol verschwunden ist, so scheidet die mäfsig konzentrierte Lösung später auf Zusatz von viel Schwefelsäure die freie Benzylmalonorthokarbonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\\COOH\end{matrix}$$

ab.

Andere sehr komplexe Säuren lassen sich manchmal also nur durch Alkali von bestimmter Konzentration unzersetzt aus ihren Estern gewinnen. So bekam Guthzeit[2] beim Verseifen des Äthantetrakarbonsäuremethylesters nur Äthenyltrikarbonsäure, während Buchner,[3] als er 1 g Ester mit 4,5 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,2 $1^1/_2$ Stunden kochte, dann neutralisierte, eindampfte, ansäuerte und ausätherte, die freie Äthantetrakarbonsäure krystallisiert erhielt.

Selbst beim Arbeiten in der Kälte kann bei solchen komplexen Säuren die Stärke der Lauge Veranlassung zur Entstehung abweichender Produkte geben. Denn als Knorr[4] 4 Teile Diacetbernsteinsäureester mit 5 Teilen Natronlauge von 25 $^0/_0$ Gehalt an NaOH 8 Tage in der Kälte stehen liefs, bekam er die Säure und Alkohol. Als er aber denselben Ester in etwas mehr als der berechneten Menge 3prozentiger Natronlauge löste und die Lösung einige Tage sich selbst überliefs, zerfiel er in Alkohol, Kohlensäure und Acetonylaceton

$$\begin{matrix}CH_3-CO-CH-COO.C_2H_5\\ |\\ CH_3-CO-CH-COO.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O$$
$$= 2C_2H_6O + 2CO_2 + CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3.$$

---

[1] *Ann.* 242. 37. — [2] *Ann.* 214. 72. — [3] *B.* 25. 1158. — [4] *B.* 22. 169.

Für weitere Verseifungen in der Kälte sei noch angeführt, dafs PAAL die Acetophenonacetylessigsäure aus ihrem Ester erhielt, indem er diesen mit 2prozentiger Kalilauge einige Stunden stehen liefs, und hierauf die entstandene Lösung in verdünnte Schwefelsäure gofs. Und POMERANZ[1] verseifte 10 g Kawain (Methysticinsäuremethylester) durch 20 Minuten langes Stehen mit 300 ccm 6prozentiger Kalilauge, worauf auf Ansäuern mit Essigsäure die Methysticinsäure ausfiel.

SENFF[2] hatte durch Erhitzen von Monochloressigester mit salicylsaurem Natrium ein Öl erhalten, das sich als Salicylglykolsäureester erwies, aber er vermochte die freie Salicylglykolsäure nicht daraus abzuscheiden. Doch gelingt dieses, wenn man die Verseifung bei einer Temperatur vornimmt, die 5—10° nicht überschreitet. Dazu läfst man 10 kg des Esters[3] unter Rühren in eine Mischung von 16 kg 25prozentiger Natronlauge (2 Mol.) mit ebensoviel Eis einfliefsen. Die klare Lösung, welche nunmehr basisch salicylglykolsaures Natrium enthält, giefst man in 20 kg 20prozentige Salzsäure, worauf die Säure $C_6H_4<^{OH}_{CH.OH.COOH}$ so gut wie quantitativ auskrystallisiert, oder man neutralisiert sie vorsichtig mit Salzsäure und fügt Kochsalzlösung zu, wodurch sie sich in Form ihres neutralen Natriumsalzes ausscheidet, während sie sonst gern saure Alkalisalze bildet. (Die Verseifung des Esters mit Schwefelsäure sowie Essigsäure siehe bei diesen.)

Wie im vollen Gegensatz hierzu höchst konzentrierte Lauge und hohe Temperatur nötig sein können, ergeben die drei folgenden Verfahren, von denen wir zuerst die bereits erwähnte Abspaltung einer Methylgruppe aus der Veratrolsulfosäure besprechen wollen. Versucht man Guajakol $C_6H_4<^{OH}_{O.CH_3}$ aus Brenzkatechin $C_6H_4<^{OH}_{OH}$ durch Veresterung darzustellen, so erhält man nebenbei reichlich Veratrol $C_6H_4<^{O.CH_3}_{O.CH_3}$, das in viel Alkohol gelöst durch teilweise Verseifung sich in Guajakol zurückverwandeln läfst,[4] welches dann ebenfalls in die technisch wertvolle Guajakolsulfosäure[5] $C_6H_3\begin{matrix}/OH\\-O.CH_3\\ \backslash SO_3H\end{matrix}$ übergeführt wird. Doch wurde hernach gefunden, dafs man besser thut, erst das Veratrol mit 2 Teilen rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur in eine Veratrolsulfosäure $C_6H_3\begin{matrix}/O.CH_3\\-O.CH_3\\ \backslash SO_3H\end{matrix}$, die sich so gut wie quantitativ bildet, überzuführen, worauf man diese durch Erhitzen mit ätzenden Alkalien bei einer Temperatur von 180—200° unter Abspaltung einer Methylgruppe ganz glatt in eine Guajakolsulfosäure[6] überführt, die sich als identisch mit der nach der älteren Methode erhaltenen erweist. (Sulfoniert man dagegen das Veratrol bei 80° statt mit rauchender mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man ein Gemisch isomerer Sulfosäuren.)

---

[1] *M. Ch.* 10. 786. — [2] *Ann.* 208. 273. — [3] *D. R.-P.* 125988.
[4] *D. R.-P.* 78910. — [5] Siehe *D. R.-P.* 132645.
[6] *D. R.-P.* 132607.

$$C_6H_3\begin{cases}O.CH_3\\O.CH_3\\SO_3H\end{cases} + H_2O = C_6H_3\begin{cases}OH\\O.CH_3\\SO_3H\end{cases} + CH_3.OH.$$

Auf dem gleichen Wege kann man aus der Brenzkatechindiäthylsulfosäure die Brenkatechinmonoäthylsulfosäure gewinnen. Dazu werden z. B. 10 kg brenzkatechindiäthylsulfosaures Kalium mit 11 kg 20prozentiger Kalilauge 3 bis 4 Stunden im Autoklaven auf 180—200° erhitzt. Die Säure ist so leicht in Wasser und in Alkohol löslich, dafs man sie kaum in Krystallen, sondern meist nur als Sirup erhält. Durch Aussalzen ihrer wässerigen Lösung kommt man aber zu ihrem verhältnismäfsig schwerlöslichen Natriumsalz $C_6H_3.OH.OC_2H_5.SO_3Na$. Hier ist also die Stärke der Kalilauge so zu wählen gewesen, dafs sie nicht gleichzeitig die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt.

Bischoff[1] löste in einer geräumigen Schale 500 g Kali in 200 ccm Wasser und gofs 400 g Äthylacetbernsteinsäureester in kleinen Portionen hinzu. Die Temperatur hielt er zwischen 120 und 126°. Der abgespaltene Alkohol verdampfte, und als die letzte Portion nach 15 Minuten eingegossen war, war die Verseifung beendigt. Nun ward nach Zugabe von Wasser mit verdünnter Salpetersäure ganz schwach angesäuert und die Flüssigkeit mit einer 830 g Bleinitrat enthaltenden Lösung ausgefällt. Das abfiltrierte und abgeprefste Bleisalz wurde noch feucht genau mit Schwefelsäure wieder zerlegt, und das Filtrat vom Bleisulfat hinterliefs nach dem Eindampfen 50% der Theorie an Äthylbernsteinsäure.

Nach Baeyer[2] verseift man den Indoxylsäureester am zweckmäfsigsten so, dafs man ihn in geschmolzenes Ätznatron von ca. 180° einträgt. Säuren scheiden aus dem so erhaltenen gelben Salz die Indoxylsäure als einen fast weifsen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag aus.

β) Alkoholische Lauge.

Auf den Wert von Lösungsmitteln haben wir früher (Seite 135) ausführlich hingewiesen, und weil alle Ester so gut wie unlöslich in Wasser sind, erzielt man, wenn man alkoholische Lösungen benutzt, beim Verseifen zumeist bessere Resultate. Doch übertrifft Natriumalkoholat wiederum manchmal die alkoholischen Laugen noch bedeutend an Brauchbarkeit. Verseift man mit alkoholischer Lauge, so kann man hernach den Überschufs des Alkalis durch Kohlensäure als Karbonat abscheiden. Man kommt bekanntlich zu sehr starker alkoholischer Lauge am besten so, dafs man Kali oder Natron in recht wenig Wasser löst, und diese Lösung in Alkohol giefst, da sie sich direkt im Alkohol nur schlecht lösen. Die Verseifung der Fette z. B. mit wässeriger Kali- oder Natronlauge, also das Kochen von Seife, ist im Laboratorium in Glasgefäfsen wegen des Schäumens kaum ausführbar, auch erfordert es sehr viel Zeit. Dagegen ist es eine durchaus nicht mühevolle, in kürzester Frist beendete Operation, wenn man im Anschlufs an zahlreiche Versuche des Verfassers z. B. Rinderfett folgender Art behandelt. 1250 g von ihm werden auf dem Wasserbade geschmolzen und in 1,5 Liter 96prozentigen Alkohol gegossen, der sich in einem ca. 6 Liter fassenden, auf einem Strohkranz stehenden Kolben befindet, und ebenfalls vorher auf dem Wasserbade erhitzt war. Inzwischen werden

---

[1] *B.* 24. 2015. — [2] *B.* 14. 1743.

400 g Kalihydrat in Stangen mit wenig Wasser übergossen, in dem sie sich unter starker Wärmeentwickelung lösen. Diese heifse Lösung wird nur allmählich wegen der eintretenden sehr heftigen Reaktion unter Schütteln zur Fettlösung gegeben, und ist die letzte Portion zugesetzt und wiederum gut umgeschüttelt, so ist ohne äufsere Wärmezufuhr auch die Verseifung vollendet, wie die Wasserlöslichkeit des Kolbeninhalts beweist.

Fette mit alkoholischem Kali zu verseifen, ist natürlich schon früher unternommen worden. So wurden im Jahre 1852 die erhaltenen Produkte sehr genau von Duffy,[1] von Bouis[2] und anderen untersucht. Nach den neueren Angaben von Henriques[3] lassen sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur verseifen, wenn man sie in Portionen von etwa 4 g in Petroläther löst, 25 ccm normal alkoholische Kalilauge zufügt und das Gemisch über Nacht stehen läfst (siehe auch beim Natriumalkoholat).

Nach Buchner und Papendieck[4] gelingt die Isolierung der Pyrazolin-3-5-dikarbonsäure aus ihrem Ester am besten, wenn man ihn mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift, wobei sich das Kaliumsalz der Säure, das in Wasser leicht löslich und sehr zersetzlich ist, in fester Form ausscheidet. Auch Pechmann verseifte den Ester der $\alpha\alpha$-Dibenzylacetondikarbonsäure durch alkoholisches Kali in der Kälte.

Kocht man nach Kay[5] Dibenzanilid am Rückflufskühler mit alkoholischem Kali, oder erhitzt man es mit wässerigem Kali etwa 4 Stunden auf 120—125°, so wird nur eine Benzoylgruppe herausgenommen, wie die Menge des verbrauchten Kalis zeigt, wobei das noch vorhandene überschüssige Kali durch Titration bestimmt wurde. Beide Benzoylgruppen werden dagegen abgespalten, wenn man das Dibenzanilid 3—4 Stunden mit alkoholischem Kali unter Druck auf 125—130° erhitzt.

Als Paal und Hoffmann[6] den Isoamylmalonester $C_5H_{11}-CH<{COO.C_2H_5 \atop COO.C_2H_5}$ mit alkoholischem Kali zu verseifen versuchten, erstarrte die Mischung zum Kaliumsalz der Isoamylmalonestersäure $C_5H_{11}-CH<{COOK \atop COO.C_2H_5}$. Die vollständige Verseifung des ursprünglichen Esters gelang ihnen durch mehrstündiges Kochen mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge, wo beim Erkalten sich das isoamylmalonsaure Kalium $C_5H_{11}-CH<{COOK \atop COOK}$ krystallinisch abschied. Hier ist also im Gegensatz zur vorangehend beschriebenen Spaltung des Dibenzanilids mit wässeriger Kalilauge die stärkere Wirkung erzielt.

Halbverseifungen von Estern, wie die zuletzt angeführte, bereiten oft Schwierigkeiten an sich und weiter auch dadurch, dafs gleichzeitige Abspaltung von CO_2 droht. So geben Brown und Walker[7] an, dafs die Halbverseifung des Dimethylmalonsäureesters unter gewöhnlichen Bedingungen gar nicht ausführbar ist, denn wenn man zu einer alkoholischen Lösung des Diäthylesters die berechnete Menge alkoholisches Ätzkali auf einmal setzt oder langsam hinzugiebt, wird stets die eine Hälfte der Estermenge vollständig verseift,

---

[1] *J. pr. Ch.* 1. 58. 358. — [2] *J. pr. Ch.* 1. 72. 309.
[3] *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895. 721. — [4] *Ann.* 273. 236. — [5] *B.* 26. 2856.
[6] *B.* 23. 1497. — [7] *Ann.* 274. 48.

während die andere unangegriffen bleibt, und vom Äthylkaliumsalz erhält man nur minimale Mengen. Man gelangt aber zum Ziele durch Verwendung von sehr verdünnter Kalilösung bei niedriger Reaktionstemperatur. Dazu werden 100 g Diäthyldimethylmalonat in 1,5 Liter 95prozentigem Alkohol gelöst, und zu der durch Eis gekühlten Lösung eine ebenfalls eisgekühlte Lösung von 8 g Ätzkali, also ein Viertel der für die Halbverseifung berechneten Menge, in 200 ccm Alkohol unter Umrühren auf einmal zugegossen. Man läſst über Nacht stehen, kocht dann auf, wobei keine Abscheidung von Dikaliumsalz stattfinden soll, und destilliert den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird mit etwa 200 ccm Wasser behandelt, worauf sich der Überschuſs des Esters als Öl abscheidet. Die wässerige Lösung wird zu seiner völligen Entfernung einige Male ausgeäthert, worauf die Lösung das Äthylkaliumdimethylmalonat nebst etwas Kaliumkarbonat und nur Spuren Dikaliumdimethylmalonat enthält. Der alsdann in gleicher Weise wieder mit 8 g Ätzkali bei 0^0 behandelte Ester liefert erneute Mengen von Äthylkaliumdimethylmalonat, und wird dieselbe Reihe der Operationen wiederholt, bis aller Diäthylester in das Äthylkaliumsalz übergeführt ist.

Wislicenus und Goldstein[1] verseiften den Phenylmethylmalonsäureester

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix}$$

so, daſs die alkoholische Lösung mit den berechneten Mengen von in Alkohol gelöstem Natrium und Wasser, wodurch sie also mit alkoholischer Natronlauge arbeiteten, auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Trotz dieses vorsichtigen Verfahrens war das in weiſsen glänzenden Blättchen ausfallende Natriumsalz infolge der Leichtigkeit, mit welcher die Säure Kohlensäure abspaltet, nicht frei von kohlensaurem Natrium. Es wird filtriert, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und wiederholt ausgeäthert. Der Äther hinterläſst eine öldurchtränkte Krystallmasse von Phenylmethylmalonsäure. Bei der Verseifung des Phenylbenzylmalonsäureesters nach dem gleichen Verfahren sind sogar Natriumkarbonat und benzylphenylessigsaures Natrium die Hauptprodukte entsprechend der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + 3\,NaOH$$

$$= Na_2CO_3 + 2\,C_2H_5.OH + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!>\!CH{-}COONa\,.$$

Nun noch ein Fall von Verseifung eines Esters, der die Cyangruppe enthält, den Carrick[2] mitteilt. Er hatte den α-Cyanzimtsäureester

$$C_6H_5{-}CH{=}C\!<\!\begin{matrix} CN \\ COO.C_2H_5 \end{matrix}$$

so zu verseifen, daſs die Cyangruppe dabei unangegriffen blieb, und fand, daſs die Verseifung mit wässerigen Säuren und Alkalien nicht auszuführen war. Darauf ging er zu Versuchen mit normaler alkoholischer Kalilauge über, die zum Ziele führten, während stärkere Lösungen auch hier vergeblich angewendet wurden. Zu der äquivalenten Menge der Normallösung fügte er 10 g Ester,

[1] *B.* 28. 816. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 45. 506.

worauf sich die Flüssigkeit sogleich gelb färbte, und nach kurzer Zeit reichliche Mengen eines Kaliumsalzes abschied. Nach einigen Tagen betrug ihre Menge 9 g. Es war das Kaliumsalz der Cyanzimtsäure.

f) Natriumalkoholat.

Im vorangehenden sahen wir, dafs Verseifungen mit wässerigem Alkali fast stets hohe Temperaturen erfordern, während alkoholische Lauge häufig bereits in der Kälte wirkt. Stets in der Kälte zur Anwendung gelangt Natriumalkoholat, das zuerst zur Verseifung von Fetten herangezogen worden ist. Abgesehen hiervon, erweist es sich der Natron- und Kalilauge dadurch überlegen, dafs es infolge Ersatz des Wasserstoffatoms in diesen durch Äthyl selbst solche Ester ohne Zersetzung zu zerlegen gestattet, deren Alkohol gegen Alkali so empfindlich ist, dafs er bei der älteren Art des Verseifens sofort zerstört wird. Hier findet also wieder einmal statt, was wir das Abtönen der Reaktionen benannt haben (siehe z. B. die Seiten 1040, 613, 227). Zur Rückgewinnung von Säuren, die leicht esterifizierbar sind, aus ihren Estern ist dagegen die Methode kaum brauchbar, indem diese Säuren bei der Verseifung durch das Äthylat nicht als freie Säuren abgeschieden, sondern sogleich in ihre Äthylester übergeführt werden. Die Methode kann noch insofern in sich modifiziert werden, als man an Stelle des zumeist gebrauchten Natriumäthylats auch Methylat, Amylat u. s. w. heranziehen kann.

Die Zuckerarten lassen sich bekanntlich infolge ihrer alkoholischen Gruppen benzoylieren, und auf diesem Wege, d. h. als unlösliche Benzoylverbindungen, kann man sie z. B. aus dem Harn abscheiden. Solche Ester hernach mit Alkali zu verseifen, gelingt aber insofern nicht, als die abgespaltenen Zucker gleichzeitig vom Alkali verändert werden, sie unzersetzt also gar nicht festzubekommen sind. Das abgetönte Alkali ermöglicht jedoch ihre Gewinnung. Die hierfür von Baisch[1] im Anschlufs an Arbeiten von Kueny[2] angegebene Methode ist folgende. Man löst auf je 10 g Ester 7,5 g metallisches Natrium in 300 ccm abgekühltem absolutem Alkohol. In diese Lösung trägt man unter beständigem Umschütteln und Abkühlen des Gefäfses in einer Kältemischung den fein zerriebenen Ester in Substanz allmählich ein. Um Veränderungen des sogleich in der Flüssigkeit vorhandenen Zuckers zu verhüten, führt man diese Verseifungen bei einer Temperatur von nicht über -5^0 aus. Die Verseifung ist nach etwa 20 bis 40 Minuten zu Ende, was man daran erkennt, dafs eine herausgenommene Probe sich mit dem 3—4 fachen Volumen Wasser nicht mehr trübt, ein Zeichen, dafs unverändertes Benzoat nicht mehr vorhanden ist. Setzt man mehr Wasser zu, so entsteht zunächst wieder eine Trübung durch Benzoeester, die auf weiteren Zusatz von viel Wasser allerdings ebenfalls verschwindet. Dieser Ester macht sich auch durch seinen obstähnlichen Geruch bemerkbar. Die Verseifung ist insofern keine vollständige, als immer geringe krümliche Mengen von Benzoat übrig bleiben. Ihre Quantität ist aber um so geringer, je feiner der Ester vorher zerrieben wird. Trübt sich die herausgenommene Probe nicht mehr mit Wasser, so wird zur Verhinderung weiterer

[1] *Z.* 19. 342. — [2] *Z.* 14. 341.

Einwirkung des Alkalis auf den Zucker so viel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, als zur Überführung des verwendeten Natriums in saures Natriumsulfat nötig ist. Dabei empfiehlt es sich, die Verdünnung der Schwefelsäure in der Weise vorzunehmen, daſs man zunächst die erforderliche Menge konzentrierter Schwefelsäure abwägt, und dann ebensoviel Kubikzentimeter Wasser zusetzt, als vorher zur Herstellung des Äthylats Alkohol verwendet war. Sind Benzoylverbindungen von Zuckern verseift worden, so kann man die Benzoesäure jetzt mit Äther ausschütteln. Man versetzt dazu die nicht filtrierte Lösung mit etwa der gleichen Menge von ihm, worauf meist gute Trennung der alkoholisch-wässerigen Schicht von der Ätherschicht eintritt. Bei etwaiger Emulsionsbildung setzt man zu ihrer Aufhebung noch weiteren Alkohol zu. Den Äther thut man gut hernach mit Wasser zu schütteln, um in ihn infolge seines Alkoholgehalts mit übergangene Substanzen wieder zu gewinnen. In der ursprünglichen durch das Waschwasser verdünnten Lösung stumpft man die Schwefelsäure durch weitere Natronlauge und zum Schluſs durch Natriumkarbonat ab, wobei die Flüsssigkeit, wenn es sich um Zucker handelt, nicht alkalisch werden darf. Zur möglichsten Entfernung des Natriumsulfats, das sich bereits auszuscheiden beginnt, gieſst man sie in das 2—3fache Volumen Alkohol, und läſst über Nacht stehen, worauf man das Filtrat entsprechend weiter behandelt. Die Verseifung von 5 g reinem Traubenzuckerbenzoat nach diesem Verfahren lieferte den Traubenzucker glatt und unverändert zurück.

Die Methode scheint mir sehr empfehlenswert zur Abscheidung des Acyls aus den vielen empfindlichen Körpern, die im acylierten Zustande gereinigt werden, da sie bequem und zuverlässig ist, und sich bei alkohollöslichen Verbindungen noch leichter handhaben lassen wird.

Als Kossel und Obermüller[1] Salol (Salicylsäurephenylester) mit Natriumalkoholat in der Art, wie sie es für Fette angegeben haben (siehe gleich weiterhin) verseiften, bekamen sie Salicylsäureäthylester und Phenol, und ersterer muſste durch Natronlauge weiter zerlegt werden. Die Verwendung von Natriumamylalkoholat führte zum Salicylsäureamylester. Ihre Methode der Fettverseifung beschreiben sie[2] folgender Art. Die Verseifung findet bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig statt, wenn man eine Lösung von Fett, Wollfett, Walrat, chinesischem Wachs oder anderen Fettsäureestern in Benzol, Petroläther, oder Äther mit Natriumalkoholat versetzt, oder zu einer Lösung der Ester in den genannten Lösungsmitteln Alkohol hinzufügt, und dann metallisches Natrium einträgt. Es scheidet sich hierbei im Verlaufe weniger Minuten ein leicht filtrierbarer Niederschlag ab, welcher die Seifen enthält; beim Arbeiten mit metallischem Natrium überzieht er das letztere und muſs von Zeit zu Zeit durch Schütteln, wobei er nicht leicht abfällt, entfernt werden. Während 1 kg Wollfett sonst z. B. nur durch 20stündiges Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift werden kann, erfordert es nach diesem Verfahren nur 50—60 g Natrium, kaum mehr als die theoretische Menge, und ist die Zerlegung schon beim Stehen in der Kälte in 24 Stunden vollendet. Im Filtrat von der Seife hat man in diesem Falle das Cholesterin und Isocholesterin.

---

[1] *Z.* 15. 422. — [2] *D. R.-P.* 55057, siehe auch *Ch. Z.* 1900. 814 u. 845.

Auch hat OBERMÜLLER[1] angegeben, daſs die Verseifung sehr gut vor sich geht, wenn man das Natriumalkoholat durch Auflösen von Natrium in einer möglichst geringen Menge von 99prozentigem Alkohol in der Wärme herstellt. Es genügt dann eine Lösung von 0,15 g Natrium in 1—1$^1/_2$ ccm Alkohol zur Verseifung von 1 g in Äther gelöstem Talg. Hierbei löst sich das eingetragene Natriumalkoholat sehr rasch beim Umschütteln auf und bald beginnt die Verseifung, die nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur beendet ist. Nach ihm erfolgt die Umsetzung bei dem Verfahren so, daſs fettsaures Glycerin und Natriumalkoholat, Glycerinnatrium und Fettsäureäthylester liefern. Das Glycerinnatrium zerfällt sofort durch Wasser, welches dem nicht völlig entwässerten absoluten Alkohol entstammt, wieder in Glycerin und Natriumhydroxyd, welches letztere jetzt nicht mehr auf Fett sondern auf Fettsäureäthylester einzuwirken hat, die es leicht zerlegt.

Säuren.

Wie durch Alkalien vermag man Ester auch durch Säuren hydrolytisch zu spalten. Von ihnen werden Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und Schwefelsäure, aber auch Essigsäure, Salpetersäure und schweflige Säure angewendet.

a) Bromwasserstoffsäure.

Bei Verseifungen auf saurem Wege werden zumeist Salzsäure und Schwefelsäure angewandt. Aber ich möchte meinen, daſs manche Verseifung mit gesättigter Bromwasserstoffsäure vielleicht im offenen Gefäſse ausführbar ist, die mit Salzsäure ein Einschluſsrohr erfordert, weil sich so sehr viel mehr Bromwasserstoff als Chlorwasserstoff im Wasser (siehe Seite 281) löst. Weiter kommt in Betracht, daſs man den Bromwasserstoff (und ebenso Chlor- und Jodwasserstoff) in den betreffenden Ester, wenn er flüssig ist (sonst nachdem man ihn in einem geeigneten Lösungsmittel z. B. Eisessig gelöst hat), direkt bis zur Sättigung einleiten kann.

So giebt CRAFTS[2] an, daſs essigsaures Äthyl bei gewöhnlicher Temperatur sein anderthalbfaches Gewicht an trockenem Bromwasserstoff absorbiert. Diese Menge entspricht mehr als einem Äquivalent Bromwasserstoff, und es genügt, die gesättigte Lösung eine halbe Stunde lang im Einschluſsrohr auf 100° zu erhitzen, um das essigsaure Äthyl quantitativ in Essigsäure und Bromäthyl zu zersetzen. Eine Fortsetzung der Arbeit[3] lieſs ihn dann feststellen, daſs sich Ester im allgemeinen durch Bromwasserstoffsäure glatt in Säure und ein gebromtes Alkoholradikal spalten. Wenn auch beim Auflösen der Bromwasserstoffsäure in einem Ester ziemlich viel Wärme frei wird, muſs man aber nach ihm schlieſslich doch im allgemeinen das Gemisch eine Zeitlang auf 100° erhitzen.

AUWERS und MEYER[4] mischten je 20—30 g eines Gemisches der Ester von Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure mit dem gleichen Volum wässeriger Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7, und erhitzten die völlig klare, schwach rötlich gefärbte Lösung etwa 10 Stunden im Rohr

---

[1] *Z.* 16. 147. — [2] *Ann.* 129. 52. — [3] *Ann.* 135. 118. — [4] *B.* 23. 298.

auf 100°. Der Röhreninhalt bestand alsdann aus zwei etwa gleich grofsen Flüssigkeitsschichten, von denen die obere gröfstenteils Bromäthyl war. Das Reaktionsprodukt wurde mit etwas Wasser verdünnt, mit überschüssiger, fester Soda versetzt und darauf durch Wasserdampf das Bromäthyl und unveränderter Ester abgetrieben, indem bei dieser Art der Verseifung nicht unbeträchtliche Mengen Ester unangegriffen blieben, welche bei erneuter Behandlung mit Bromwasserstoffsäure weitere Quantitäten der beiden Säuren lieferten, deren Trennung sich alsdann ausführen liefs.

b) Jodwasserstoffsäure.

Jodwasserstoffsäure ist seit langem zur Abspaltung von Methyl bezw. Äthyl aus Methoxyl- und Äthoxylgruppen verwendet worden. So giebt Butlerow[1] an, dafs, wenn man milchsaures Äthyl mit Wasser und Zweifachjodphosphor, oder mit sehr konzentrierter wässeriger Jodwasserstoffsäure (die Säure von mittlerer Konzentration wirkt bei 100° noch nicht ein) erhitzt, sich bald Jodäthyl als schweres Öl ausscheidet, das durch Destillation leicht rein zu bekommen ist, während man andererseits Milchsäure erhält. Ladenburg und Leverkus[2] fanden, dafs, wenn man Anethol $C_6H_4<^{O.CH_3}_{C_3H_5}$ mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° bis zum Sieden der Mischung am Rückflufskühler erhitzt, ohne die Flüssigkeiten vorher gemischt zu haben, mit dem Jodwasserstoff durch den Kühler ein Öl übergeht, das man durch Leiten derselben durch einen abwärts gerichteten Kühler gewinnen kann. Es erweist sich als Jodmethyl, und der Rückstand ist Allylphenol.

Lautemann[3] zeigte, dafs, wenn man in Gaultheriaöl einen Strom von Jodwasserstoff leitet, er unter Wärmeentwickelung absorbiert wird. Nach kurzem Stehen erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Erwärmt man die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade, so destilliert eine Flüssigkeit über, die sich als Jodmethyl erweist. Die Krystalle sind Salicylsäure, und so ist Gaultheriaöl Salicylsäuremethylester. In gleicher Weise werden, sagte er damals, Benzoesäuremethylester und Valeriansäureäthylester zerlegt.

c) Salzsäure.

Nach Sapper[4] soll zwar die Salzsäure, abgesehen von der noch weniger wirkenden Fluorwasserstoffsäure, die ungeeignetste von den Halogenwasserstoffsäuren zum Verseifen sein, sie findet aber trotzdem nicht selten Verwendung. Auch sie wirkt manchmal schon bei schwachem Erwärmen.

Von Berthelot[5] wird schon mitgeteilt, dafs er, als er Essigsäureester, Buttersäureester u. s. w. mit rauchender Salzsäure 106 Stunden auf 100° erhitzte, die betreffende Säure und Chloräthyl erhalten habe.

Hofacker und Kehrer[6] verseiften den Diäthylester der Acetonylacetondiessigsäure $H_5C_2COO.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_2.COOC_2H_5$ durch kurzes Erhitzen mit konzentrierter reiner Salzsäure auf dem Wasserbade. Der je

---

[1] *Ann.* 118. 326. — [2] *Ann.* 141. 263. — [3] *Ann.* 125. 13.
[4] *Ann.* 211. 179. — [5] *J. B.* 1853. 503. — [6] *B.* 28. 918.

nach Reinheit des Ausgangsmaterials mehr oder weniger gefärbte Kolbeninhalt wird durch Abdampfen von überschüssiger Salzsäure befreit und die sich aus dem erkalteten Rückstand nach kurzer Zeit als Krystallbrei abscheidende Säure durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Weit weniger glatt verläuft die Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali, insbesondere bei zu langem Erhitzen und Überschuſs von Alkali. Man erhält dann ein nach dem Ansäuern nur schwer erstarrendes Produkt, welches sich als ein Gemenge von zwei Säuren erweist. Ursache ist wohl die kondensierende Wirkung, welche das Alkali auf die Ketongruppen ausübt.

Ein Gemisch von Estern isomerer Butantetrakarbonsäuren wurde von Auwers und Jacob[1] so verseift, daſs 1 Volum von ihm mit $^3/_4$ Volum konzentrierter Salzsäure und $^3/_4$ Volum Wasser gekocht wurde. Aus der klaren Lösung krystallisiert allmählich das Gemisch der beiden isomeren Säuren aus.

Die Entacetylierung der Nitroacetanthranilsäure, um zur 5-Nitro-2-aminobenzoesäure zu kommen, muſs nach Rupe[2] sehr vorsichtig ausgeführt werden, weil die Karboxylgruppe leicht abgespalten und direkt p-Nitranilin gebildet wird. Beim Kochen mit 50 prozentiger Schwefelsäure oder starker Kalilauge ist dies regelmäſsig der Fall. Man verfährt dazu am besten so, daſs man die Acetylverbindung entweder $1^1/_2$ Stunden mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, oder aber nicht über eine halbe Stunde mit konzentrierter Salzsäure kocht. Im letzteren Falle scheidet sich die Säure als braunes Pulver aus, dessen Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird.

Calm[3] teilt mit, daſs β-Acetylnaphtylamin, welches selbst von 16 prozentiger Natronlauge kaum angegriffen wird, leicht durch siedende 6 prozentige Salzsäure verseift wird.

Pinner[4] zerlegte die Benzoylverbindung des Metanicotins so, daſs sie mit der 4—5 fachen Menge 25 prozentiger Salzsäure im Einschluſsrohr 12 bis 24 Stunden auf 100^0 erhitzt wurde. Aus dem mit Wasser verdünnten Rückstande krystallisierte Benzoesäure. Das Filtrat hiervon wurde alkalisch gemacht und die freie Base mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Nach vielfachen Versuchen zur Verseifung des Dinitroesters der Di-(o-nitrobenzyl)essigsäure

CH_2 CH_2
CH
COOH
NO_2 NO_2

fand Reissert[5] folgendes Verfahren am zweckmäſsigten. Je 8 g Ester werden mit 36 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 in Röhren eingeschlossen und diese 3—4 Stunden lang auf 190^0 erhitzt. Ist diese Temperatur nicht überschritten, so besteht der Röhreninhalt aus der strahlig-krystallinischen Säure. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck, es entweichen Chloräthyl und Kohlensäure. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

[1] *B.* 28. 1120. — [2] *B.* 30. 1097.
[3] *B.* 15. 612. — [4] *B.* 27. 1051. — [5] *B.* 27. 2249.

d) Schwefelsäure.

Die Verseifung des Acetylparaamidotriphenylkarbinols behufs Abspaltung der Acetylgruppe führt man nach BAEYER[1] am vorteilhaftesten so aus, dafs man den in Eisessig gelösten Körper in heifse verdünnte Schwefelsäure allmählich einträgt, bis zum Eintritt völliger Lösung kocht, und die Base schliefslich mit Ammoniak fällt.

NIETZKI und MOLL[2] verseiften das Diacetyldinitrobrenzkatechin so, dafs sie es in kalter konzentrierter Schwefelsäure lösten, worauf auf Wasserzusatz das freie Dinitrobrenzkatechin ausfiel.

Auch PAAL und BODEWIG[3] fanden in der Schwefelsäure das geeignetste Mittel zur Abspaltung der Benzoylgruppe, und kochten zur Gewinnung von Orthonitrobenzylalkohol das durch Einwirkung von Natriumbenzoat ($1^1/_2$ bis 2 Teile) auf Nitrobenzylchlorid (1 Teil) erhaltene Nitrobenzylbenzoat mit 50 prozentiger Schwefelsäure 3—4 Stunden am Rückflufskühler (siehe Seite 1142).

Zu den durch Kalilauge nicht verseifbaren Estern sollte der neutrale Äthylester der Tetramethylbernsteinsäure

$$\begin{array}{l} C(CH_3)_2-COO.C_2H_5 \\ | \\ C(CH_3)_2-COO.C_2H_5 \end{array}$$

gehören, doch trifft dieses nach den Angaben von AUWERS[4] nicht zu, er wird, wenn auch sehr langsam wohl durch alkoholisches Kali verseift, allerdings verläuft der Prozefs viel schwieriger als beim Dimethylester. Jedoch auch den Diäthylester verseift mäfsig konzentrierte Schwefelsäure mühelos, indem selbst bei grofsen Quantitäten hier die Zerlegung in kurzer Zeit beendet ist.

Mit einem Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure verseiften MACKENZIE und PERKIN[5] den Hexamethylentetrakarbonsäureester und kamen zur entsprechenden Säure. Ähnliche Säureester verseiften BISCHOFF und MINTZ[6] mit Schwefelsäure allein. 2 Teile von diesen wurden mit 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure, die mit 1 Teil Wasser verdünnt war, im Rundkolben am Rückflufskühler so lange auf 150—170° erhitzt, bis eine Probe der Reaktionsmasse in Alkali ohne Rückstand löslich war, was meist nur kurze Zeit erforderte; aber mit ihrer Art der Verseifung waren bei diesem komplexen Ausgangsmaterial stets Nebenreaktionen verbunden.

Die Verseifung des Salicylglykolsäureesters,[7] dessen Empfindlichkeit gegen Alkali bei höherer Temperatur wir bereits Seite 1160 kennen lernten, gelingt sehr gut mit Säuren, und zwar liegt die günstige Temperatur für die Verseifung mit 80 prozentiger Schwefelsäure oder mit 25 prozentiger Salzsäure bei ca. 40°, während die Verseifung mit Essigsäure (siehe weiterhin) zweckmäfsig bei 100° erfolgt. Man löst dazu 10 kg Ester in 50 kg ca. 80 prozentiger Schwefelsäure, und erhält die Lösung etwa 1 Stunde auf 40°, wobei sie sich in einen Krystallbrei der freien Säure verwandelt, den man umkrystallisiert. (Oder man mischt 10 kg des Esters mit 200 kg ca. 25 prozentiger Salzsäure bei 40° mehrere Stunden kräftig durch. Hierbei wird aber nur ein Teil des Esters verseift, der Rest mufs von neuem mit Salzsäure behandelt werden.)

---

[1] *B.* 23. 298. — [2] *B.* 26. 2183. — [3] *B.* 25. 2963. — [4] *B.* 23. 650.
[5] *B.* 25 R. 373. — [6] *Ann.* 292. 181. — [7] *D. R.-P.* 125989.

Bischoff und Hjelt[1] verseiften den leicht zur CO_2-Abspaltung neigenden Äthylbutenyltrikarbonsäureester so, dafs je 50 ccm von ihm kalt mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt, und sodann 60 ccm Wasser zugesetzt wurden. Nach zwölfstündigem Kochen war die Verseifung vollendet, da eine Probe beim Verdünnen mit Wasser vollkommen homogen blieb. Eine sehr unbedeutende Graufärbung deutete auf eine geringe Verkohlung. Letztere trat wirklich in gröfserem Umfange ein bei Portionen von 50 ccm Ester, 50 ccm Schwefelsäure und 20—40 ccm Wasser, dabei war aber die Verseifung auch schon in 9 Stunden erreicht. Beim Erkalten schieden alle Portionen ein dickes Haufwerk von Krystallen ab.

Zu verseifende Fette oder Öle rührt man in doppelwandigen Gefäfsen mit etwa 9 $^0/_0$ Schwefelsäure durcheinander, während zwischen die Doppelwände Dampf geleitet wird, der die Mischung auf etwa 110^0 erhitzt. Die sich entwickelnden sehr übelriechenden Gase werden durch Einleiten in eine Feuerung verbrannt. Nach 12—18 Stunden ist die Verseifung beendet, worauf die sehr dunklen Fettsäuren, um sie von dem Glycerin und der Schwefelsäure zu trennen, mit Wasser gewaschen werden. Durch Destillation im Wasserdampfstrom werden sie gereinigt, wobei, selbst wenn sehr weiche Fette und Öle das Ausgangsmaterial waren, zuerst ein Destillat kommt, dafs aus reiner Stearinsäure nebst Palmitinsäure besteht. Es erstarrt zu so harten Kuchen, dafs man sie direkt auf Kerzen verarbeiten kann, deren Darstellung aus weichen Fetten und Ölen bei anderen Verseifungsarten nicht lohnend ist.

e) Essigsäure.

Schon an zwei Stellen (Seite 1160 u. 1169) hörten wir von der Verseifbarkeit des recht empfindlichen Salicylglykolsäureesters. Sie läfst sich auch mit Essigsäure ausführen, die in diesem Falle ein weniger vorsichtiges Verfahren als die anderen Methoden erlaubt, also nicht so leicht zu Zersetzungen führt, wovon man auch in anderen Fällen mag Gebrauch machen können. Zur Verseifung des genannten Esters soll man 10 kg von ihm[2] mit 100 kg ca. 50 prozentiger Essigsäure 24 Stunden unter Rückflufs kochen, worauf beim Verdünnen mit Wasser die freie Säure ausfällt.

f) Salpetersäure.

Schmiedberg[3] teilt mit, dafs die Verseifung der Chondroitinschwefelsäure am besten mit 3 prozentiger Salpetersäure bewirkt wird, weil Schwefelsäure und Salzsäure zur Bildung brauner, kaum entfernbarer Nebenprodukte Veranlassung geben.

g) Schweflige Säure.

Nach Stein[4] werden Fettkörper und Öle, welche in Autoklaven mit einer 2,5—3 prozentigen Lösung von schwefliger Säure oder Bisulfiten bei einer

[1] *B.* 21. 2094. — [2] *D. R.-P.* 125989. — [3] *A. Pth.* 28. 380.
[4] *D. R.-P.* 61329.

Temperatur von 170—180° behandelt werden, wobei der Druck bis auf 18 Atmosphären steigt, im Laufe von 9 Stunden völlig in Fettsäure und Glycerin zerlegt.

Aluminiumchlorid.

Von Hartmann und Gattermann[1] ist die Beobachtung gemacht worden, dafs das Aluminiumchlorid, dessen synthetisierende Wirkung wir so ausführlich Seite 587—605 kennen gelernt haben, Phenoläther sowie Säureester mit grofser Leichtigkeit spaltet. Man soll nach ihnen 10 g Anisol $C_6H_5-O.CH_3$ allmählich mit 15 g fein pulverisiertem Aluminiumchlorid versetzen, wobei eine lebhafte Erwärmung eintritt, indem sich eine krystallisierte Doppelverbindung beider bildet. Erhitzt man sie im offenen Kölbchen 3 Stunden im Ölbade auf 120°, so entweicht Chlormethyl und im Kolben hinterbleibt ein in der Kälte fest werdender Rückstand, welcher aus dem Aluminiumsalz des Phenols besteht. Um aus ihm das freie Phenol zu gewinnen, versetzt man denselben mit Wasser, wobei, da Aluminiumchlorid im Überschusse angewandt ist, eine lebhafte Reaktion eintritt, säuert mit Salzsäure an und nimmt das Phenol mit Äther auf. Weil stets eine kleine Menge von Phenoläther unverseift bleibt, so entzieht man zur Trennung das Phenol der ätherischen Lösung durch wässeriges Alkali und erhält es beim Ansäuern der alkalischen Lösung in reinem Zustande. Die Reaktion dürfte in folgender Gleichung ihren Ausdruck finden:

$$3\,C_6H_5O-CH_3 + AlCl_3 = (C_6H_5O)_3Al + 3\,CH_3Cl\,.$$

Auch Säureester lassen sich nach ihnen durch Erwärmen mit dem Chlorid leicht verseifen. So konnten sie z. B. aus Essigester, Bernsteinsäureester, Phtalsäureester, Gaultheriaöl, Zimtsäureester, p-Nitrozimtsäureester durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid die freien Säuren meistens in guter Ausbeute gewinnen. Für diese Ester ist die Methode zwar nicht von besonderer Wichtigkeit, wie sie sagen, da für sie eine ganze Anzahl guter Verseifungsmethoden bekannt sind, immerhin dürfte aber dieselbe gelegentlich z. B. bei nitrierten Estern zu versuchen sein, wenn die anderen Methoden ihren Dienst versagen sollten.

In welcher Weise dieses Verfahren zu technischer Verwendung gelangt ist, ersehen wir aus folgenden auch für die Laboratoriumspraxis recht wertvollen Mitteilungen, zumal sie die Anwendung von Einschlufsröhren zu umgehen gestatten.

Aus aromatischen Phenoläthern vom Typus des Anisols, Guajakols $C_6H_4{<}^{OH}_{O.CH_3}$ u. s. w. konnte man die Phenole bis zur Auffindung dieser Methode[2] nur durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, durch die Kalischmelze, sowie durch alkoholisches Kali gewinnen. Bei Verwendung des Aluminiumchlorids als Spaltungsmittel bilden sich unter Entweichen von Halogenalkyl zunächst Aluminiumdoppelverbindungen, welche beim Zersetzen mit Wasser die freien Phenole liefern. Guajakol verseift man z. B. folgender Art. In 15 kg von ihm, welche mit Eiswasser gekühlt werden, trägt man allmählich 12 kg Aluminiumchlorid ein, wobei zunächst keine Reaktion eintritt. Man nimmt das Reaktionsgemisch dann aus dem Wasser heraus und läfst einige Zeit bei

[1] *B.* 25. 3531. — [2] *D. R.-P.* 70718.

Zimmertemperatur stehen. Die Verseifung vollzieht sich hierbei zum Teil. Schliefslich erwärmt man zu ihrer Vollendung noch 2—3 Stunden auf 200 bis 230°. Unter Entweichen von Chlormethyl erhält man ein vollkommen festes Reaktionsprodukt, welches mit Wasser zersetzt wird. Man filtriert und schüttelt das Filtrat mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Brenzkatechin sofort in vollkommen reinem Zustande.

Auch bei Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol oder Schwefelkohlenstoff kann man arbeiten. Man setzt dann auf 10 kg Guajakol unter Kühlung 8—10 Teile Aluminiumchlorid zu. Hierauf erhitzt man 4 bis 5 Stunden im Ölbade bis zum schwachen Sieden des Verdünnungsmittels, destilliert letzteres ab und behandelt den festen Rückstand, welcher auch hier aus einer Aluminiumverbindung des Brenzkatechins besteht, wie oben.

Nitrogruppen stören nicht. Versetzt man nämlich eine Lösung von 10 Gewichtsteilen o- oder p-Nitrophenetol $C_6H_4{<}^{NO_2}_{O.C_2H_5}$ in dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff mit 10 Teilen Aluminiumchlorid, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, die durch Erwärmen beendet wird. Man erhält zwei Schichten, die obere besteht aus Schwefelkohlenstoff, die untere aus dem Aluminiumsalz des Nitrophenetols. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand mit Wasser zersetzt und mit Salzsäure angesäuert, wodurch das Nitrophenol abgeschieden wird.

Versetzt man 1 Gewichtsteil p-Acetylanisol $CH_3—CO—C_6H_4—OCH_3$ allmählich mit 1 Gewichtsteil Aluminiumchlorid, und erhitzt die Mischung $1^1/_2$ Stunden lang auf 140°, so entweicht Chlormethyl und die Reaktion geht glatt von statten. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich das p-Oxyacetophenon abscheidet.

Ebenso reagiert das aus *α*-Naphtoläthyläther und Acetylchlorid erhaltene Derivat des Methylnaphtylketons bei Wasserbadtemperatur lebhaft mit Aluminiumchlorid. Zur Vollendung der Verseifung erhitzt man noch eine Stunde auf 140° und $^1/_4$ Stunde auf 200°. Aus dem Reaktionsprodukt isoliert man das gebildete Oxynaphtylmethylketon

$$C_{10}H_6{<}^{CO—CH_3}_{O.C_2H_5} + HCl = C_{10}H_6{<}^{CO—CH_3}_{OH} + C_2H_5Cl$$

durch Wasserzusatz, worauf man es aus Ligroin umkrystallisiert.

Aluminiumchlorid eignet sich auch zur Abspaltung nur einer Alkylgruppe aus Diäthyläthern zweiwertiger Phenole. Es bietet den grofsen Vorzug von dem ebenfalls hierzu brauchbaren alkoholischen Kali, dafs seine Anwendung die Benutzung von Autoklaven, welche die zweite erwähnte Methode erfordert, überflüssig macht. Dafs Phenolmonoalkyläther durch Aluminiumchlorid verseift werden, haben wir soeben erfahren, und von vornherein war zu erwarten, dafs auch Dialkyläther bei dieser Behandlung die entsprechenden Phenole liefern würden. Es hat sich nun also gezeigt, dafs man bei Anwendung der entsprechenden Menge Aluminiumchlorid, die allerdings für jeden Dialkylester ausprobiert werden mufs, quantitativ zur Abspaltung nur einer Alkylgruppe und so zur Gewinnung des reinen Monoalkylesters gelangen kann. Je nach der leichteren oder schwierigeren Abspaltung der jeweilig vorhandenen

Alkylgruppen arbeitet man hierbei in stärkerer oder geringerer Verdünnung mit einem indifferenten Medium, als welche ebenfalls Benzol oder Schwefelkohlenstoff dienen. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Monoestern in vorzüglicher Reinheit und Ausbeute.

Man verdünnt z. B. 100 kg Brenzkatechindiäthyläther[1] $C_6H_4<^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}$ mit 80 kg Benzol und setzt 80 kg wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu. Zur Einleitung der Reaktion erwärmt man zunächst schwach, dann aber stärker auf dem Dampfbade, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht. Die Reaktionsmasse, die sich während der Umsetzung verdickt, übergiefst man hernach mit Wasser und etwas Salzsäure, destilliert das Benzol ab und treibt den gebildeten Monoäthyläther mit Wasserdampf über.

$$3\,C_6H_4<^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + AlCl_3 = \left(C_6H_4<^{O}_{O.C_2H_5}\right)_3 Al + 3\,C_2H_5Cl\,.$$

B. Cyanide.

Die Verseifung der Cyanide, d. h. ihre Überführung in die zugehörige Säure und Ammoniak durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser

$$CH_3{-}CN + 2\,H_2O = CH_3{-}COOH + NH_3$$

kann durch Kochen der Cyanide mit Alkalien und Säuren bewirkt werden. Manchmal bleibt aber dieser Prozefs beim Amid als Zwischenprodukt stehen,

$$CH_3{-}CN + H_2O = CH_3{-}CO.NH_2\,,$$

worauf man dieses weiter in Säure und Ammoniak überführen mufs. Die sehr bequeme Methode hierzu finden wir ebenfalls weiterhin. Bei Anwendung von Schwefelsäure kann man in Gegenwart von Alkohol sogleich zu dem Ester der sich aus dem Cyanid bildenden Säure gelangen.

Auch hier zeigt sich, dafs bei ringförmigen Atomkomplexen die Verseifbarkeit der Cyangruppe durch Nachbargruppen stark beeinflufst wird, ja geradezu unmöglich gemacht werden kann, während negative Gruppen sie hinwiederum erleichtern. So trafen Küster und Stallberg,[2] als sie die drei möglichen Mesitylenkarbonsäuren aus ihren Nitrilen, den Cyanmesitylenen, gewinnen wollten, sogleich bei dem Verseifen des zuerst von ihnen dargestellten Nitrils des β-Isodurylsäurenitrils auf auch hernach nicht überwundene Schwierigkeiten. Die Verseifung dieses Nitrils zur entsprechenden Säure konnte nämlich auf keine Weise erreicht werden. Bei kurzem Kochen mit schwach verdünnter Schwefelsäure (7 : 3) blieb es unverändert, bei längerem Kochen traten aber mehr und mehr Harze auf, aus denen sich saure Bestandteile nicht isolieren liefsen. Fünfstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 190—195° war ganz ohne Einwirkung, Weitersteigerung der Temperatur um 10° führt aber schon wieder zur Verharzung. Auch bei längerem Kochen mit Kalilauge verschiedener Konzentration konnte weder in wässeriger noch

---

[1] *D. R.-P.* 94852. — [2] *Ann.* 278. 208.

alkoholischer Lösung eine Säure gewonnen werden, vielmehr wurde stets das Nitril unverändert zurückerhalten. Vorher war nach ihnen mit allen bisher bekannten Mitteln bereits vergeblich die Verseifung von Tetramethylbenzonitril und Pentamethylbenzonitril versucht worden. Nach JACOBSEN wird nämlich auch das Nitril der Pentamethylbenzoesäure[1] $C_6(CH_3)_5CN$ von alkoholischer Kalilauge selbst bei 220° durchaus nicht angegriffen. Die Einwirkung konzentrierter Salzsäure beginnt zwischen 210 und 215°, verläuft aber bei dieser Temperatur nur langsam. Unterbricht man das Erhitzen vor ihrer Beendigung, so ist dem unveränderten Nitril nicht etwa Pentamethylbenzoesäure, sondern ausschliefslich Pentamethylbenzol beigemengt. Bei 220 bis 230° erfolgt die Zersetzung in Ammoniak, Pentamethylbenzol und Kohlensäure schnell und vollständig. Irgendwelche Nebenprodukte oder eine Färbung treten dabei nicht auf. Aus der Betrachtung der Formeln der drei Verbindungen

CH_3	CH_3	CH_3
	H_3C	H_3C CH_3
H_3C CH_3	H_3C CH_3	H_3C CH_3
CN	CN	CN

ersieht man, dafs in ihnen stets die dem Cyan am Ringe benachbarten Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt sind.[2] Die Stellung der Methylgruppen

[1] *B.* 22. 1222.

[2] Es sei hier darauf hingewiesen, dafs der Einflufs von Methylgruppen auf benachbarte Atomkomplexe überhaupt ein sehr grofser ist, wovon zu sprechen bisher im Buche wenig Gelegenheit war, und weiter sei nochmals an die Austauschfähigkeit von Nitrogruppen gegen Reste aller Art erinnert, die so grofs ist, dafs sie in ihrer Beweglichkeit öfters an die Reaktionsfähigkeit von Halogenen in der aliphatischen Reihe erinnert. Sie wird aber ebenfalls sehr durch Methylgruppen beeinflufst. Viele Beispiele für letzteres lernten wir im Abschnitt „Sulfonieren“ bei der Umsetzung von Nitrokörpern mit Sulfiten kennen. Hier seien noch die Beobachtungen LOBRY DE BRUYNS (*Recueil. d. trav. chim. d. Pays bas* 14. 96) angefügt, dafs, während im symmetrischen Trinitrobenzol $C_6H_3{<}\begin{matrix}NO_2(1)\\NO_2(3)\\NO_2(5)\end{matrix}$ durch Einwirkung von Natriumalkoholat eine der Nitrogruppen durch den Oxalkylrest $C_6H_3{<}\begin{matrix}NO_2\\O.C_2H_5\\NO_2\end{matrix}$ vertreten werden kann, bei dem gewöhnlichen Trinitrotoluol $CH_3{-}C_6H_2{<}\begin{matrix}NO_2(1)\\NO_2(3)\\NO_2(5)\end{matrix}$ und Trinitroxylol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C_6H{<}\begin{matrix}NO_2(1)\\NO_2(3)\\NO_2(5)\end{matrix}$, obgleich die Nitrogruppen sich auch hier in symmetrischer Stellung befinden, keine Substitution stattfindet. Weiter fand er, dafs Metadinitrobenzol $C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2(1)\\NO_2(3)\end{matrix}$ durch Cyankalium in alkoholischer Lösung in $C_6H_3{<}\begin{matrix}O.C_2H_5 & (1)\\CN & (2)\\NO_2 & (3)\end{matrix}$ verwandelt wird. Hier wird also eine Nitrogruppe durch den Alkoholrest verdrängt, während die Cyangruppe gleichzeitig an den Kern tritt. Das gewöhnliche Metadinitrotoluol $CH_3{-}C_6H_3{<}\begin{matrix}NO_2(1)\\NO_2(3)\end{matrix}$, welche also um eine Methylgruppe reicher ist, giebt aber diese merkwürdige Reaktion nicht.

ist nun wohl die Ursache der Nichtverseifbarkeit, denn KÜSTER und STALLBERG zufolge sollte keinem der vor diesen Erfahrungen zu verseifen gesuchten aromatischen Nitrile die allgemeine Formel

R— —R
CN

zukommen. Weiter fanden sie, daſs sich die später von ihnen dargestellten Nitrile

CH_3 — CN — H_3C — CH_3 — CN und CH_3 — NC — CN — H_3C — CH_3 — CN

ebenfalls nicht in die entsprechenden Säuren überführen lieſsen. Doch schien es möglich, daſs sich die Verseifbarkeit des β-Isodurylsäurenitrils ermöglichen lassen würde durch die Einführung anderer, namentlich negativer Atomkomplexe an Stelle von noch vorhandenen Wasserstoffatomen. In diesem Sinne wurde daher das Nitro-β-isodurylsäurenitril untersucht, und in der That konnten sowohl dieses wie auch das zugehörige Dinitronitril verseift werden, jedoch ging die Verseifung auch hier erst bei sehr energischer Einwirkung von statten.

Bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali entwickelte Nitro-β-isodurylsäurenitril zwar Ammoniak, auf Zusatz von Mineralsäure fiel aber nur eine unerquicklich aussehende dunkle Schmiere aus, die nicht zu reinigen war, wie es bei der Einwirkung von Alkali auf die Nitrogruppe an sich kaum anders zu erwarten war. Besser gelang die Verseifung mit Säuren, am besten mit konzentrierter Salzsäure, die man bei 180—200° etwa 6 Stunden lang einwirken läſst. Auſser der organischen Säure finden sich meist noch wechselnde Mengen ihres Amids vor, das in der Salzsäure gelöst bleibt, während die Nitro-β-isodurylsäure $C_6H.(CH_3)_3.NO_2.COOH$ sich in Krystallen abscheidet. Das Amid erhält man aus der Lösung teils schon bei ihrem Verdünnen mit Wasser, vollständig aber auf Sodazusatz.

Auch das Mesitylendikarbonsäurenitril von der Formel $C_6H.(CH_3)_3.(CN)_2$ lieſs sich also in keiner Weise verseifen. Wohl aber gelang dieses wieder mit dem Dinitro-β-isodurylsäurenitril $C_6.(CH_3)_3.(NO_2)_2.(CN)$ durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 200—210°. Vergeblich blieben auch die Verseifungsversuche mit dem Mesitylenkarbonsäurenitril $C_6.(CH_3)_3.(CN)_3$, welches mangels eines noch vertretbaren Wasserstoffatoms am Ringe überhaupt nicht mehr nitriert werden kann.

Im Anschluſs an diese Versuche hat dann CAIN[1] gefunden, daſs aber jedenfalls die Stellung der Nitrogruppe zur Cyangruppe auch an und für sich auf ihre die Verseifung erleichternde Wirkung von Einfluſs ist, denn als er das Nitrodurolkarbonsäurenitril

[1] *B.* 28. 967.

CN

H_3C CH_3

H_3C CH_3

NO_2

in die zugehörige Säure überführen wollte, blieben die Verseifungsversuche so gut wie ohne Resultat. Erhitzt man das Nitril mehrere Stunden mit konzentrierter Salzsäure oder einem großen Überschuß von Eisessig und konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130—135°, so bleibt es unverändert; schon bei etwas höherer Temperatur wird der Rohrinhalt unter Verkohlung schwarz. Nur bei einigen mit Alkali angestellten Versuchen wurde eine außerordentlich kleine Quantität einer Substanz erhalten, die in Ammoniak löslich war und aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Ob sie aber eine Nitrosäure war, konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht entschieden werden.

Manche Nitrile sind also, wie eingangs erwähnt wurde, so schwer angreifbar, daß ihre direkte Überführung in die zugehörigen Säuren nicht gelingt, sondern daß man sie direkt nur in das zugehörige Amid zu verwandeln vermag. Zu solchen schwerverseifbaren Nitrilen gehört z. B. das Nitril der Triphenylessigsäure,[1] welches von V. Meyer[2] etwa 50 Stunden ununterbrochen mit alkoholischem Kali gekocht wurde. Nach älteren Mitteilungen soll es sich hierbei in ein Polymeres verwandeln (siehe Seite 1182). Diese Angabe beruht jedoch vermutlich darauf, daß damals nur eine Stickstoffbestimmung, nicht aber eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Produktes ausgeführt wurde, worauf wir hier besonders hinweisen wollen, indem diese Verwechselung öfters vorkommen mag. Der Stickstoffgehalt beim Nitril und Amid ist nämlich nahezu derselbe, und so konnte eine Verschiedenheit der Zusammensetzung so nicht entdeckt werden. In Wirklichkeit ist der Körper also das Amid der Triphenylessigsäure.

$$(C_6H_5)_3.C—CN + H_2O = (C_6H_5)_3.C—CO—NH_2,$$

Denn in ihr Amid gehen selbst äußerst schwer verseifbare Nitrile bei der angegebenen Behandlung fast stets über. Nun bietet aber die ausgezeichnete Methode von Bouveault[3] ein Mittel, auch nicht direkt verseifbare Amide im Anschluß an diese Reaktion in Säuren umzuwandeln,

$$(C_6H_5)_3.C—CO—NH_2 + H_2O = (C_6H_5)_3.C—COOH + NH_3,$$

und nach diesem Verfahren gelingt die Darstellung der Triphenylessigsäure verhältnismäßig leicht. So stellte sie denn Meyer aus dem Amid folgendermaßen dar: Je 0,2 g fein gepulvertes Amid wurden durch gelindes Erwärmen in 1 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Zu der in Eiswasser gekühlten Lösung läßt man eine eiskalte Lösung von 0,2 g Natriumnitrit in 1 g Wasser mittels eines Kapillarhebers ganz langsam einfließen. Sobald alles Nitrit zugeflossen ist, stellt man das Reagensglas in ein Becherglas mit Wasser und wärmt langsam an. Bei 60—70° beginnt infolge der Zersetzung

[1] *Ann.* 194. 260. — [2] *B.* 28. 2782. — [3] *B. Par.* 3. 9. 370.

des Diazokörpers heftige Stickstoffentwickelung, die bei 80—90° beendet ist. Zuletzt wird noch 3—4 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt (nicht länger!). Nach dem Abkühlen fügt man Eisstückchen zu und sammelt den dadurch abgeschiedenen gelben Niederschlag auf dem Filter. Zur Reinigung wird die rohe Säure in verdünnter Natronlauge gerade gelöst und mit Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt. Sie scheidet sich in weifsen Flocken ab, die aus Eisessig krystallisieren.

Sudborough[1] hat die Bouveaultsche Methode, die nach ihrem Entdecker wohl nur dann versagt, wenn das Nitril durch die Schwefelsäure polymerisiert, oder wie z. B. das Triphenylacetonitril von ihr nicht gelöst wird, so modifiziert, dafs man das reine Nitril mit dem 25—30 fachen Gewicht 90 prozentiger Schwefelsäure eine Stunde lang auf 120—130° erhitzt. Hierdurch wird das Nitril ins Amid umgewandelt. Zu der erkalteten Lösung wird die theoretische Menge Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, durch einen Tropftrichter, dessen Rohr in die Flüssigkeit hineinreicht, unter Umschütteln zugefügt, worauf die Mischung langsam auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nachdem die Gasentwickelung beendigt ist, giefst man die Flüssigkeit in kaltes Wasser, wodurch in vielen Fällen die Säure ausgeschieden wird. Als Zwischenprodukte können bei dieser Methode die Säureamide isoliert werden. Er hat z. B. so die beiden Dibrombenzamide 2,4 und 2,6

$CO—NH_2$ / Br / Br und $CO—NH_2$ / Br / Br

dargestellt und auf ihr Verhalten gegen die weitere Hydrolyse untersucht, wobei er fand, dafs auch hier die 2,6-Verbindung, also die in beiden Orthostellen substituierte, die beständigere ist. Sie wird nicht im geringsten durch mehrstündiges Erhitzen mit 80 prozentiger Schwefelsäure auf 170° verändert, während sich die isomere 2,4-Verbindung unter den gleichen Bedingungen vollständig in Säure umwandelt, was also wieder ganz dem V. Meyerschen Gesetz über die Verseifbarkeit der Ester entspricht. Auch Krafft und Karstens[2] fanden, dafs die Verseifung des Orthotolunitrils mit rauchender Schwefelsäure weit langsamer vor sich geht als die des Paratolunitrils, wobei beide Male von ihnen die Amide erhalten wurden.

In etwas anderer, sehr glatt zum Ziele führender Weise modifizierte Gattermann[3] die Bouveaultsche Methode, indem er die Überführung des Amids in die Karbonsäure so auszuführen empfiehlt, dafs man in heifser verdünnter Schwefelsäure löst und die heifse Lösung mit 10 prozentiger Natriumnitritlösung versetzt. Erforderlich hierbei ist, dafs die Nitritlösung möglichst tief unter der Oberfläche zugegeben wird, was man am bequemsten mittels einer spitz ausgezogenen Pipette erreicht. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Alkalilösung geschüttelt, aus welcher die organische Säure durch verdünnte Mineralsäure freigemacht wird. Im Äther bleibt das unveränderte Amid gelöst, das wieder gewonnen und nochmals dem Verseifungsprozefs unterworfen werden kann.

[1] *B.* 28 R. 917. — [2] *B.* 25. 455. — [3] *B.* 30. 1279.

Man kann die Amide auch durch starkes Erhitzen mit Salzsäure im Einschlufsrohr oder mit konzentrierter Schwefelsäure bis auf 240°, wie wir weiterhin sehen werden, in die zugehörigen Säuren überführen, aber die Ausbeuten sind dann, wie zu erwarten, recht schlecht.

Bemerkt sei, dafs es, abgesehen von den erwähnten, noch weitere unverseifbare Cyanide giebt. So erwiesen sich KERSCHBAUMS[1] Versuche, das Joddimethylbenzonitril

CN
J CH3
CH3

zu verseifen, trotz Anwendung der verschiedensten Methoden, als resultatlos. Die Schwierigkeit liegt hier einerseits an der leichten Eliminierbarkeit des Jodatoms, andererseits mögen das benachbarte Methyl und Jod die Verseifbarkeit sehr erschweren.

a) Alkali.

Verfasser[2] verfuhr zur Darstellung der Isobernsteinsäure so, dafs er α-Brompropionsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnte und mit 20prozentiger Kaliumkarbonatlösung neutralisierte. Zu dieser Flüssigkeit wurde die theoretische Menge Cyankalium in fester Form gegeben, das sich schon in der Kälte beim Umschütteln rasch auflöste. Diese Lösung wurde nun durch Kochen mit überschüssigem Kalihydrat in eine solche von isobernsteinsaurem Kalium übergeführt

$$CH_2{<}^{CN}_{CH_2-COOH} + 2H_2O = CH_2{<}^{COOH}_{CH_2-COOH} + NH_3.$$

Nach dem Erkalten säuert man mit Schwefelsäure an und schüttelt die Isobernsteinsäure aus. 120 g Brompropionsäure gaben so in zwei Tagen 40 g Isobernsteinsäure.

BREDT und KALLEN[3] verseiften phenylcyanpropionsaures Kalium, um zur Phenylbernsteinsäure zu kommen,

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad CN \quad COOH \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5-CH-\!\!-\!\!-CH_2 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad\quad COOH \quad COOH \end{array} + NH_3,$$

in der Art, dafs sie das Salz mit überschüssiger Kalilauge auf dem Wasserbade zur Trockne dampften, wiederholt Wasser zusetzten, und wieder verdampften, bis schliefslich keine Ammoniakentwickelung mehr stattfand, worauf sie nach dem Ansäuern mit Äther ausschüttelten. Der Äther hinterliefs eine nach Zimtsäure riechende Krystallmasse, aus der siedendes Benzol Phenylpropionsäure auszog, worauf der aus Wasser umkrystallisierte Rückstand sich als Phenylbernsteinsäure erwies. Bei der niedrigen Temperatur der Verseifung hatte also nur eine geringe Kohlensäureabspaltung

---

[1] *B.* 28. 2800. — [2] *Ann.* 251. 349. — [3] *Ann.* 293. 245.

$$\begin{array}{ll} C_6H_5-CH & -CH_2 \\ \quad\;\; | & \quad | \\ \quad COOH & COOH \end{array} = C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH + CO_2$$

aus dieser Säure stattgefunden.

BAMBERGER und PHILIPP[1] erhitzten 12 g Naphtonitril mit 7,5 g Ätznatron und 55 ccm Alkohol auf 160°, wobei nach ihnen ein Springen der Röhren nicht zu befürchten ist. Die Ausbeute an Naphtoesäure ist hierbei fast quantitativ, aber das Nitril läfst sich mit Schwefelsäure (siehe dort) auch im offenen Gefäfs verseifen.

EBERT und MERZ[2] verseiften ein Dicyanid des Naphtalins, indem sie es (entweder mit Salzsäure mehrstündig auf 200—210° erhitzten, oder es) mit amylalkoholischer Kalilauge kochten, welche wegen des höheren Siedepunktes besser als äthylalkoholische wirkte.

Sehr widerstandsfähige Körper verschmilzt man sogar mit Ätzkali, indem sie sonst nicht angegriffen werden. Dahin gehört das Pyrencyanid,[3] das auf diese Weise bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung behandelt wird, worauf man die Schmelze in Wasser giefst, aus dem Schwefelsäure die Pyrenkarbonsäure ausfällt.

b) Säuren.

Von Säuren gelangen Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und Schwefelsäure zur Verwendung. Hinsichtlich der Bromwasserstoffsäure mag die auf Seite 1166 geäufserte Ansicht auch für die Verseifung der Cyanide gelten, sie also auch für diesen Zweck öfterer Anwendung wert sein, als sie gegenwärtig findet.

α) Bromwasserstoffsäure.

Da das o-Dinitrocyandibenzyl

$$C_6H_4(NO_2)-CH_2-HC(CN)-C_6H_4(NO_2)$$

nach BAMBERGER gegen Salzsäure selbst bei längerem Kochen beständig ist, so haben GABRIEL und ESCHENBACH[4] zur Verseifung Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1,47 benutzt, welche das Cyanid nach etwa dreistündigem Kochen in normaler Weise zur o-Dinitrodibenzyl-α-karbonsäure

$$NO_2-C_6H_4-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-C_6H_4-NO_2$$

umsetzt. Sie wendeten anfangs 10 ccm Säure auf 2 g Cyanid an. Die Reaktion verrät sich dadurch, dafs das auf der Oberfläche schwimmende geschmolzene Cyanid im Verlaufe der genannten Zeit allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche im wesentlichen aus der entsprechenden

[1] *B.* 20. 242. — [2] *B.* 9. 606. — [3] *M. Ch.* 4. 256. — [4] *B.* 30. 3019.

Säure besteht. Später erwies es sich zweckmäſsiger, 15 g Cyanid mit einem Gemisch von je 45 ccm Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,47 und Eisessig $1^1/_2$ Stunden lang zu kochen. Die Lösung wird alsdann mit Wasser versetzt, solange noch eine Trübung erfolgt. Das dabei ausfallende zähe, braune Produkt erstarrt allmählich krystallinisch. Man pulverisiert es, zieht es mit lauwarmem Ammoniak aus, filtriert die Lösung, versetzt sie mit Salzsäure und erhitzt sie samt der Fällung so lange auf dem Wasserbade, bis die anfangs harzige Fällung, die ca. 7,5 g wiegt, krystallinisch geworden ist.

Um vom Tricyandibenzyl

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\left\langle\begin{matrix} H \\ CN \end{matrix}\right. \text{———} CH_2 \\ CN \qquad\qquad\qquad CN \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

zur entsprechenden Dibenzyltrikarbonsäure zu kommen, haben GABRIEL und POSNER[1] das Cyanid zunächst mit starker Salzsäure behandelt, doch bildete sich nach mehrstündiger Digestion auf 230° ein indifferenter Körper. Als sie aber das Trinitril mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,47 am Rückfluſskühler kochten, begann allmählich die Abscheidung einer krystallinischen Substanz, sich sich jedoch als eine noch stickstoffhaltige Säure von der Formel

$$\begin{matrix} CH_2-C_6H_4-COOH & \\ | & \\ CH\text{——}CO\diagdown & \\ | & \rangle NH \\ C_6H_4-CO\diagup & \end{matrix}$$

erwies, so daſs auch auf diesem Wege nur eine teilweise Verseifung erreicht wurde.

Aus diesen Versuchen geht jedenfalls hervor, daſs die Bromwasserstoffsäure für das Verseifen von Cyaniden in schwierigeren Fällen durchaus Beachtung verdient.

β) Jodwasserstoffsäure.

JANSSEN[2] erreichte durch Behandeln des Acetophenoncyanhydrins mit Jodwasserstoff das Verseifen der Cyangruppe und die Reduktion der Verbindung in einer Operation, so daſs diese ihm sogleich Hydratropasäure lieferte.

$$C_6H_5-C\left\langle\begin{matrix} OH \\ CN \\ CH_3 \end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5-C\left\langle\begin{matrix} OH \\ COOH \\ CH_3 \end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5-C\left\langle\begin{matrix} H \\ COOH \\ CH_3 \end{matrix}\right. .$$

Dazu wurden 10 g des Cyanhydrins mit 30 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und 1,7 g rotem Phosphor im Einschluſsrohr 3—4 Stunden auf 150—160° erhitzt. In der Röhre ist hernach sehr starker Druck vorhanden. Ihrem tief braun gefärbten Inhalt entzieht Sodalösung die Hydratropasäure, die in einer Ausbeute von 13 % des Ausgangsmaterials schlieſslich durch Destillation rein erhalten wird.

γ) Salzsäure.

Salzsäure verseift so manche Nitrile schon bei Zimmertemperatur, aber man erhitzt mit ihr auch im Einschluſsrohr bis auf 220°.

---

[1] *B.* 27. 2493. — [2] *Ann.* 250. 136.

Claisen[1] fand bei seinen Versuchen zur Verseifung des Benzoylcyanids $C_6H_5-CO.CN$, daſs man, wenn man die Verbindung mit rauchender Salzsäure kocht, nur zu Salmiak und Benzoesäure kommt. Das gleiche Resultat erhält man beim Erhitzen im Einschluſsrohr auf 100°, doch hatte sich hierbei etwas in Alkali lösliches Öl neben der Benzoesäure gebildet. Erst die Einwirkung bei Zimmertemperatur führte zum Ziele. Schlieſst man einen Teil Benzoylcyanid mit dem 2,5fachen Volumen rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,20 in Röhren ein, so löst sich im Verlauf mehrerer Tage das Cyanid völlig auf. Nach achttägigem Stehen nimmt das sich am Boden ausscheidende Öl nicht mehr zu, während die überstehende Flüssigkeit wieder völlig klar geworden ist. Nachdem hierauf die Röhren noch kurze Zeit auf 70° erwärmt waren, ward ihr Inhalt mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde in Pottaschelösung gelöst, wieder ausgeäthert, und nach dem Ansäuern mit Salzsäure ihm jetzt wieder die Phenylglyoxylsäure $C_6H_5-CO-COOH$ mit Äther entzogen, die aus diesem Auszug in Krystallen erhalten wurde.

Zelinsky und Tschugaew[2] lösten 2 Mol. Cyankalium in möglichst wenig Wasser, fügten 1 Mol. Methylacetylaceton hinzu und lieſsen unter Kühlung des Gemisches die theoretisch berechnete Menge Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 eintropfen. Hierbei fiel das sich nach der Gleichung

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{CH}}-CO-CH_3 + 2\,HCN = CH_3-\underset{CN}{\overset{OH}{C}}-\overset{CH_3}{CH}-\underset{CN}{\overset{OH}{C}}-CH_3$$

bildende Nitril sogleich in schneeweiſsen Krystallen aus. Es lieſs sich mit rauchender Salzsäure in der Kälte verseifen. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Salzsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt und der Rückstand wiederholt mit Äther ausgezogen, dessen Rückstand allmählich krystallisierte. Durch Umkrystallisieren wurde die Trimethyldioxyglutarsäure rein erhalten. Neben ihr war gleichzeitig das Lakton der Säure entstanden.

Versetzt man Phenylhydrazin mit überschüssiger Blausäure und läſst Aldol, in Äther gelöst, zutropfen, so erhält man nach Miller und Plöchl[3] das Nitril von der Formel

$$CH_3-CH.OH-CH_2-\underset{CN}{CH}-NH-NH.C_6H_5 .$$

Bringt man es mit wenig konzentrierter Salzsäure zusammen, so löst es sich vollständig auf. Nach einiger Zeit tritt Salmiakabscheidung ein, und verdünnt man nun mit Wasser, so findet bedeutende Harzabscheidung statt. Die klare Lösung wird abgegossen und einige Tage stehen gelassen, dann von einem etwa entstehenden Niederschlag filtriert und mit Äther ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurde eine geringe Menge eines aus Äther in Krusten krystallisierenden Körpers erhalten, doch ist die Ausbeute an demselben eine äuſserst geringe. Bessere Ausbeute wurde erhalten, als das salzsaure Salz des Nitrils mit konzentrierter Salzsäure angerührt wurde, bis es

[1] *B.* 10. 430. u. 845. — [2] *B.* 28. 2941. — [3] *B.* 27. 1295.

zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte und dann noch etwas konzentrierte Salzsäure zugesetzt ward, worauf nach 2—3 Stunden die Verseifung vollendet ist. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt, worin es sich fast vollständig löst und die filtrierte Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Zuerst nimmt der Äther eine ölige Masse auf, welche nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Ist sie zum gröfsten Teil aus der Lösung entfernt, so erhält man durch weiteres Ausschütteln mit Äther ein in Blättchen krystallisierendes Produkt, das durch wiederholtes Umkrystallisieren und vorsichtiges Waschen mit Äther gereinigt werden kann. Es zeigt keine saure Reaktion, auch löst es sich schwer in Natronlauge, und so ist hier wahrscheinlich das Lakton der zu erwartenden Säure von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3-\underset{|}{CH}-CH_2-\underset{|}{CH}-NH-NH.C_6H_5 \\ \quad\quad\; O\text{———————}CO \end{array}$$

entstanden.

Nach E. und O. Fischer[1] bietet die Verseifung des Triphenylacetonitrils $(C_6H_5)_3.C—CN$ ziemliche Schwierigkeiten. Durch alkoholische Kalilauge sollte es auch bei längerem Kochen nach ihnen nur spurenweise verseift werden, und statt dessen sich in einen anderen in Nadeln krystallisierenden Körper verwandeln, der ein polymeres Nitril (?) zu sein schien (siehe aber Seite 1176). Dagegen gelang ihnen die Verseifung durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220°. Auf Wasserzusatz fällt aus der essigsauren Lösung ein Gemenge von Säure und unverändertem Nitril, das mit Alkali extrahiert wird. Ansäuern des Filtrats und Umkrystallisieren des Niederschlages aus Eisessig liefert reine Triphenylessigsäure $(C_6H_5)_3.C—COOH$. Man kann sie also auch in offenen Gefäfsen auf dem Umwege über das Amid erhalten.

Graeff[2] versuchte anfänglich, Nitronaphtonitrile mit wässeriger oder alkoholischer Salzsäure zu verseifen; da jedoch die Nitrogruppen angegriffen wurden, bediente er sich hernach mit bestem Erfolge rauchender, bei 0° gesättigter Salzsäure, mit der er die Nitrile im Einschlufsrohr 5 Stunden auf 150—160° erhitzte.

δ) Schwefelsäure.

Auch mit Schwefelsäure lassen sich Cyanide sehr gut verseifen. Zu bedenken ist dabei, dafs aromatische Körper gleichzeitig Sulfosäuren liefern können. Andererseits kann man mit ihr in Gegenwart von Alkohol das Cyanid durch eine Doppelreaktion sogleich in den Ester der zugehörigen Karbonsäure überführen, wie schon erwähnt wurde.

Wie Seite 1179 mitgeteilt ist, erhielten Bamberger und Philipp die α-Naphtoesäure aus dem α-Naphtonitril nach dem umständlichen Verfahren, dafs sie das Nitril mit alkoholischer Natronlauge im Rohr auf 160° erhitzten. Schoder behielt diese Darstellungsweise bei, da er beim Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig keine günstige Ausbeute erzielen konnte. Aber die von Besemfelder[3] zur Verseifung des β-Naphtonitrils gegebene Vorschrift, Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig, läfst sich trotzdem auf das α-Naphtonitril übertragen, so dafs auch

[1] *Ann.* 194. 261. — [2] *B.* 16. 2249. — [3] *Ann.* 266. 187 und *B.* 31. 1898.

die α-Naphtoesäure leicht und glatt gewonnen werden kann, und er führte so 100 g α-Naphtonitril durch zwölfstündiges Erhitzen im Ölbade quantitativ in α-Naphtoesäure über.

Claus und Beysen[1] verseiften Dinitrotolunitril, indem sie es so lange mit einer verdünnten Schwefelsäure, die aus 2 Teilen Hydrat und 1 Teil Wasser bereitet war, kochten, bis das anfangs als Nitril oben aufschwimmende Öl sich gelöst hatte.

Zur Gewinnung von Phenylessigsäure werden nach Städel[2] 100 g Benzylcyanid mit 300 g einer Mischung aus drei Volumen Schwefelsäure und zwei Volumen Wasser vermischt und in einem mit weitem Abzugsrohr versehenen Halbliterkolben auf freiem Feuer so lange erhitzt, bis eine an der Bildung kleiner Dampfbläschen erkennbare Reaktion beginnt. Die Flamme wird nunmehr entfernt; in wenigen Sekunden steigert sich die Reaktion bis zu stürmischer Heftigkeit, die ganze Masse gerät in starkes Sieden und stöſst reichlich Dämpfe aus. Läſst man diese Dämpfe entweichen, so hatte man ca. 10% Verlust. Selbst in einem sehr langen Kühler sind dieselben nicht zu verdichten. Sie werden daher in kaltes Wasser geleitet, das sie vollständig zurückhält, wobei man sich der auf Seite 311 abgebildeten Absorptionsflaschen bedienen wird. Nachdem die erste heftige Reaktion, welche etwa 20 Sekunden dauert, vorüber ist, wird noch ungefähr 2—3 Minuten lang mit der Flamme erwärmt, um zu sehen, ob eine weitere Reaktion eintritt, was stets der Fall ist, wenn man beim ersten Erwärmen die Flamme zu früh entfernt hat. Darauf läſst man die Masse erkalten. Alsdann wird sie mit Wasser vermischt und die Phenylessigsäure

$$C_6H_5—CH_2.CN + 2H_2O = C_6H_5—CH_2—COOH + NH_3$$

durch Waschen mit kaltem Wasser von Schwefelsäure befreit. Aus den sauren Waschwässern scheidet sich in der Regel auch noch eine kleine Menge schön krystallisierter Phenylessigsäure aus, eine gröſsere Menge kann ihnen durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden. Die so gewonnene Säure enthält nur geringe Mengen von Phenylacetamid, da bei einem Versuche neben 615 g reiner Phenylessigsäure nur 15 g von letzterem erhalten wurden. Wesentlich für das Gelingen ist, daſs die Reaktion der Schwefelsäure auf das Benzylcyanid recht heftig sei. Erhitzt man anfänglich nicht lange oder nicht hoch genug, so verläuft sie langsam, und es tritt beim wiederholten Erhitzen eine zweite Reaktion ein, aber dann hat sich schon reichlich Phenylacetamid gebildet. Die bei der ersten heftigen Reaktion entweichenden Dämpfe sind fast nur Benzylcyanid, das sich im vorgelegten Wasser als weiſses Öl ausscheidet.

Die Überführung von Amidonaphtonitrilen[3] in die entsprechenden Karbonsäuren geschieht ebenfalls am besten durch Kochen von ca. 10 Teilen einer 66 prozentigen Schwefelsäure. Gegen Ende der Operation beginnt bei Anwendung der $\alpha_1\,\alpha_3$-, der $\alpha_1\,\beta_3$- und der $\beta_1\,\beta_3$-Amidonaphtonitrile die Ausscheidung des schwer löslichen Sulfats der Amidonaphtoesäuren, die durch Verdünnen und Abkühlen vervollständigt wird. Durch Auflösen in Soda und Fällen mit Essigsäure werden daraus die freien Karbonsäuren erhalten. Das Sulfat der $\alpha_1\,\beta_4$-Verbindung ist leicht löslich. Deshalb versetzt man die

[1] *Ann.* 266. 226. — [2] *B.* 19. 1951. — [3] *D. R.-P.* 92995.

Lösung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, und fällt, nachdem eine geringe Menge Verunreinigung abfiltriert ist, diese Amidonaphtoesäure mit Essigsäure aus.

$$NC\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2 + 2H_2O = HOOC\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2 + NH_3 .$$

Die Anthranilsäure $C_6H_4<^{NH_2}_{COOH}$ kann man vermittelst Cyankalium und Formaldehyd[1] leicht in das Cyanid $C_6H_4<^{NH-CH_2-CN}_{COOH}$ überführen, dessen Verseifung die Phenylglycinkarbonsäure $C_6H_4<^{NH-CH_2-COOH}_{COOH}$, jene so leicht in Indigo (siehe Seite 631) überführbare Verbindung, liefert. (Dazu wird das Nitril mit Natronlauge von 30 % bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, worauf sich nach schwachem Ansäuern die Phenylglycinkarbonsäure sehr rein in einer Ausbeute von 90 % ausscheidet.) Behandelt man aber diese ω-Cyanmethylanthranilsäure statt mit lediglich verseifenden mit solchen Mitteln, die gleichzeitig esterifizierend wirken, so erhält man sogleich ein Gemisch des sauren und neutralen Esters der Karbonsäure.[2] Dazu werden 18 kg Ausgangsmaterial mit einer Mischung von 100 Litern Methyl- oder Äthylalkohol und 15 Litern Schwefelsäuremonohydrat ca. 8 Stunden unter Rückflufs gekocht. Man giefst die Mischung zweckmäfsig nach dem Abdestillieren des Alkohols bei Wasserbadtemperatur in überschüssige kalte Sodalösung, wobei sich die Ester in krystallinischer Form abscheiden. Es entsteht also hierbei ein Gemisch des Mono- und Diesters

$$C_6H_4<^{NH-CH_2-COO.C_2H_5}_{COOH} \quad \text{und} \quad C_6H_4<^{NH-CH_2-COO.C_2H_5}_{COO.C_2H_5} .$$

(Aber nur die sauren Ester besitzen ihre grofse Bedeutung als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Indigo, und so stellt man jetzt[3] lieber den Monoester durch Einwirkung von Chloressigsäureester auf Anthranilsäure

$$C_6H_4<^{NH_2}_{COOH} + ClCH_2.COO.C_2H_5 = C_6H_4<^{NH-CH_2-COO.C_2H_5}_{COOH} + HCl$$

nach der voranstehenden Gleichung dar.)

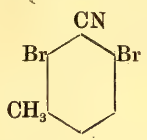
Dafs auch die Anwendung der Schwefelsäure nur bis zu Amiden führen kann, ersehen wir aus den Mitteilungen von Claus und Herbabny.[4] Sie fanden, dafs man aus dem Nitrobromtolunitril

$$C_6H(CN)(NO_2)(Br)(CH_3)$$

beim Verseifen mit Kalilauge, Baryt- oder Kalkhydrat nur Harze erhält. Zwar wird das Nitril durch 8—10stündiges Kochen mit dem 20fachen Ge-

[1] *D. R.-P.* 120105. — [2] *D. R.-P.* 120138. — [3] *D. R.-P.* 122687.
[4] *Ann.* 265. 370.

wicht 50prozentiger Schwefelsäure vollkommen gelöst, doch ist es dabei erst ins Nitrobromtoluylsäureamid $CH_3—C_6H_2.NO_2.Br.CO.NH_2$ übergegangen. Auch im Einschlufsrohr vermag noch bei 160—170° diese Schwefelsäure das Amid nicht zu verändern, erst bei 220—230° findet die Weiterverseifung statt, doch ist die Ausbeute sehr schlecht. Diese erreicht aber 40—45%, wenn man mit 25prozentiger Salzsäure im Einschlufsrohr ebenfalls auf 220—230° erhitzt. Bei der Verseifung des Dibromtolunitrils



konnten sie die Säureausbeute auf 75% steigern, als sie das Nitril zuerst durch Kochen mit 50prozentiger Schwefelsäure ins Amid überführten, und dieses hernach im Einschlufsrohr mit konzentrierter Schwefelsäure auf 240° erhitzten. Die Anwendung der modifizierten BOUVEAULTschen Methode wird also auch hier vorzuziehen sein.

Wir finden im Vorangehenden die Verseifung:

a) Von folgenden Estern.

Acetonylacetondiessigsäureester S. 1167.
Acetophenonacetylessigsäureester S. 1160.
Acetylamidotriphenylkarbinol S. 1169.
Acetylanisol S. 1172.
Acetylnaphtylamin S. 1168.
Allyljodid S. 1153.
Anetol S. 1167.
Anisol S. 1171.
Äthantetrakarbonsäuremethylester S. 1159.
Äthylacetbernsteinsäureester S. 1161.
Äthylbutenyltrikarbonsäureester S. 1170.
Äthylindoxylsäureester S. 1157.

Benzalmalonester S. 1157.
Benzoylnikotin S. 1168.
Benzoylzucker S. 1165.
Benzylmalonesterkarbonsäure S. 1159.
Bernsteinsäureester S. 1156. 1171.
Brenzkatechindiäthyläther S. 1161. 1173.
Butantetrakarbonsäureester S. 1168.

Chlorbenzylchlorid S. 1155.
Chondroitinschwefelsäure S. 1170.
Chloressigsäure S. 1153.
Chlornaphtoesäureester S. 1151.
Cyanzimtsäureester S. 1163.

Diacetbernsteinsäureester S. 1159.
Diacetyldinitrobrenzkatechin S. 1169.
Diacetylindoxyl S. 1155.
Dibenzanilid S. 1162.
Dibenzylacetondikarbonsäureester S. 1162.
Dihydroxyanhydroekgoninmethylester S. 1153.
Dimethylbrenzkatechinsulfosäure S. 1161.
Dimethylmalonester S. 1162.
Dinitrobenzyldiessigester S. 1168.
Dinitrozimtsäureester S. 1150.

Ekgoninmethylester S. 1156.
Essigester S. 1156. 1166. 1167. 1171.
Essigsäureglykolester S. 1152.

Fette S. 1152. 1156. 1158. 1161. 1170.

Guajakol S. 1159. 1171.

Hexahydroanthranilsäureester S. 1153.
Hexahydrodimethylamidobenzoeester S. 1153.
Hexamethylentetrakarbonsäureester S. 1169.

Indoxylsäureester S. 1161.
Isoamylmalonester S. 1162.

Kamphersäureester S. 1151.

Methyljodid S. 1153.
Methysticinsäureester S. 1160.
Milchsäureäthylester S. 1167.

Nikotinsäureester S. 1157.
Nitroacetanthranilsäureester S. 1168.
Nitrobenzylacetat S. 1155.
Nitrobenzylbenzoat S. 1169.

b) Von folgenden Cyaniden.

Über Elementaranalyse, sowie Nachweis und Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene und des Schwefels in Kohlenstoffverbindungen und das Veraschen organisierter Stoffe.

Elementaranalyse nicht zu flüchtiger und nicht zu schwer verbrennlicher Körper, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff nebst Sauerstoff enthalten.
- *A. Trocknen und Mischen der Substanzen.*
- *B. Verbrennen der Substanz.*
  - *a) Auffangen des Wassers und der Kohlensäure.*
  - *b) Beschaffenheit des Kupferoxyds und Bleichromats.*

Bestimmung des Wasserstoffs allein.
Elementaranalyse leichtflüchtiger Körper.
Elementaranalyse schwer verbrennlicher Körper sowie von Salzen und sonstigen Substanzen mit anorganischen Bestandteilen.

Elementaranalyse nicht zu flüchtiger und nicht zu schwer verbrennlicher Körper, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff nebst Sauerstoff enthalten.

Das allgemeine Verfahren bei Ausführung von Elementaranalysen im Verbrennungsofen soll als bekannt vorausgesetzt werden. Ob es besser ist, im offenen Glasrohre oder in manchen Fällen im Bajonettrohr zu verbrennen, Sauerstoffgas von Anfang an oder erst gegen Ende der Analyse durchzuleiten, sind immer noch nicht völlig entschiedene Fragen. Sicher ist, dafs man mit beiden Methoden, schneller mit der zweiten, zum gleichen Ziele gelangt, und dafs in den meisten Fällen die Vorteile der einen im ganzen so wenig die der anderen überwiegen, dafs die eine Aussicht hätte, die andere völlig zu verdrängen.

Die so zeitraubende Elementaranalyse durch momentane Verbrennung der Substanz im komprimierten Sauerstoff in der Bombe zu ersetzen, hat bisher nicht recht zum Resultat geführt, so wundervoll die Methode auch zu theoretischen Versuchen aller Art sowie zur Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien u. s. w. ist. Berthelot, von dem das ursprüngliche Verfahren herrührt, sagt darüber in einer seiner neuesten Mitteilungen,[1] dafs eigentlich nur die Bestimmung des Kohlenstoffs auf diesem Wege einfach ist und gute Resultate giebt. Die Bestimmung des Wasserstoffs sowie aller sonst etwa vorkommenden Bestandteile, wie Stickstoff u. s. w., gestaltet sich nach ihm sehr schwierig. Weiteres darüber haben auch Hempel[2] sowie

[1] *Cr.* 129. 1002. — [2] *B.* 30. 202.

Zuntz und Frentzel[1] mitgeteilt. Bei der Kostbarkeit der Bombe, der Notwendigkeit, komprimierten Sauerstoff vorrätig zu halten u. s. w., wird man aber Kohlenstoffbestimmungen, wenn sie allein ausreichend erscheinen, lieber auf nassem Wege vornehmen.

A. Trocknen und Mischen der Substanz.

Verfasser trocknet jede zur Verbrennung bestimmte feste Substanz bis zur Gewichtskonstanz. Ist sie nicht gar zu leicht sublimierbar, und mufs nicht hernach mit Kupferoxyd oder Bleichromat gemischt werden, so führt er das Trocknen mit der für die Analyse bestimmten Menge in dem Schiffchen aus, in welchem sie hernach verbrannt werden soll. Ohne diese Vorsichtsmafsregel bleibt das nachherige Stimmen der Analysenzahlen mehr oder weniger vom Zufall abhängig. Dazu verfährt er so, dafs er die zu verbrennende Substanzmenge ziemlich genau in das genau gewogene Schiffchen einwägt. Hierauf kommt dieses in ein Glasrohr, das durch die Wände eines Trockenschrankes hindurchgeführt ist, in welchem es entsprechend erwärmt werden kann. Dieses Rohr

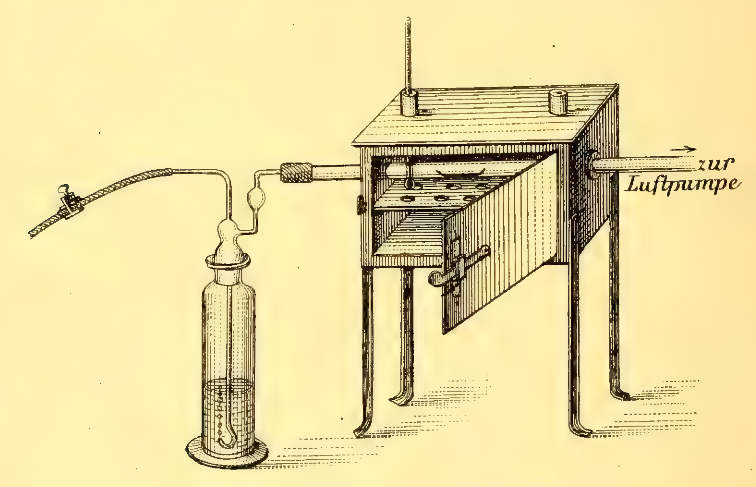


Fig. 115. Trocknen des Analysenmaterials.

wird mit der Luftpumpe, wie Figur 115 zeigt, verbunden, und die angesogene Luft mufs eine Schicht Schwefelsäure passieren. Bei passender Einstellung des Quetschhahns kann man ein bedeutendes Vakuum herstellen, so dafs selbst recht empfindliche Substanzen auf diese Art behandelt werden können. Aus dem Vakuum führt der Luftstrom jede Spur Feuchtigkeit schnell fort. Durch zwei Wägungen, die etwa eine Viertelstunde auseinanderliegen, überzeugt man sich hernach, dafs das Gewicht des Schiffchens mit seinem Inhalt konstant geworden ist, worauf man es ins Verbrennungsrohr schiebt.

Sollte ein Körper bei dieser Trockenmethode Salzsäure oder Ammoniak

[1] *B.* 30. 381.

verlieren, so fängt man diese in titrierten Lösungen auf, oder bestimmt sie gewichtsanalytisch.

Hat man gepulverte Verbindungen für die Analyse mit Kupferoxyd oder Bleichromat zu mischen, so nimmt man nach THÖRNER das Schütteln in einem besonderen Rohre vor. Dasselbe ist 12—15 cm lang, 10—11 mm weit, unten rund zugeschmolzen und oben so stark verengt, dafs es bequem in die Verbrennungsröhre eingeführt werden kann. Die fein gepulverte Substanz wird in diesem Falle in einem Glasrohr abgewogen, welches sich leicht in das Mischrohr schieben läfst. In letzteres wird zunächst eine einige Centimeter hohe Schicht von frisch ausgeglühtem, über Schwefelsäure erkaltetem Kupferoxyd oder Bleichromat gebracht, die Substanz aufgeschüttet, worauf es mit einem glatten Kork verschlossen und kräftig geschüttelt wird. Sein Inhalt wird hierauf in die Verbrennungsröhre, welche bereits etwas Kupferoxyd oder Bleichromat enthält, ausgeleert, und das Mischrohr noch einige Male unter Schütteln nachgespült.

B. Verbrennen der Substanz.

Als erster hat LAVOISIER 1781 die Zusammensetzung organischer Körper durch Verbrennen mittels Sauerstoffs zu bestimmen gesucht. Dabei benutzte er Quecksilberoxyd oder Mennige als Sauerstoffabgeber. 1810 führten GAY-LUSSAC und THENARD Elementaranalysen so aus, dafs sie die Substanzen mit einer gewogenen Menge Kaliumchlorat verbrannten und im entstandenen Gasgemisch den Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt bestimmten. Der fehlende Sauerstoff mufste zur Bildung von Wasser gedient haben, das auf diesem Wege indirekt bestimmt wurde.

Auch die Verwendung des Kupferoxyds rührt von GAY-LUSSAC her. Er benutzte es zuerst im Jahre 1815. Das Kupferoxyd für metalloidfreie Substanzen und Bleichromat für Verbindungen mit Gehalt an diesen sind bisher nicht durch Platin,[1] Manganoxyd[2] u. s. w. so wenig, wie das Glasrohr durch die Platinröhre zu verdrängen gewesen. Dabei sind die hygroskopischen Eigenschaften des Kupferoxyds ziemlich bedeutend, so dafs man gut thut, es womöglich warm in die Röhren zu füllen, und das chromsaure Blei, dessen wasseranziehende Kraft aufserdem nicht geringer[3] ist, hält nach RITTHAUSEN[4] beim Ausglühen an der Luft Kohlenstoff zurück, der nur durch Ausglühen im Sauerstoffstrom verbrannt werden kann. (LIEBIG[5] hatte zuerst eine Mischung von chromsaurem Blei und chromsaurem Kalium empfohlen.)

Bei den Verbrennungen erhält man, wie LIEBIG[6] sich ausspricht, auch bei wasserstofffreien Körpern stets eine gewisse Menge Wasser, und es ist ganz aufserordentlich schwierig und war damals nach ihm noch keinem gelungen, eine solche Verbrennung zu machen und das Wasser dabei gänzlich auszuschliefsen.

Weiter ist eine bekannte Erfahrung, dafs die in gewöhnlicher Art ausgeführten Elementaranalysen sehr halogenreicher Substanzen für den Kohlenstoff

---

[1] *B.* 9. 1377. — [2] *B.* 21. 3173. — [3] *J. pr. Ch.* 1. 81. 184.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 25. 141. — [5] *Anleitg. zur Anal. organ. Körper* Seite 32.
[6] *Ann.* 95. 259.

zu hohe Resultate[1] zu geben pflegen, während bei schwefelreichen[2] oft das umgekehrte der Fall ist. Wir kommen noch ausführlich darauf zurück, wie dem abzuhelfen ist.

Verfasser verbrennt halogen- und schwefelfreie Körper so, daſs er ein beiderseitig offenes Rohr, welches beiderseitig 2—3 cm aus dem Ofen herausragt, mit Kupferoxyd bis zu der Stelle, an welche das Schiffchen kommen soll, von vorne her füllt. Damit sich das Kupferoxyd nicht verschiebt, wird vor und hinter dasselbe eine etwa 1 cm lange Rolle aus Kupferdrahtnetz geschoben, welches das Rohr noch eben passieren kann. Falls der zu verbrennende Körper Stickstoff enthält, wird vorn genügender Platz zum nachherigen Einschieben einer reduzierten Kupferdrahtrolle gelassen. Hinter das festliegende Kupferoxyd kommen zwei nicht zu lange, bequem im Rohre verschiebbare oxydierte Kupferdrahtrollen. Sodann wird das Rohr mit durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, und sein Inhalt im trockenen Sauerstoffstrom ausgeglüht, während vorne ein Chlorcalciumrohr vorgelegt ist, um beim nachherigen Abkühlen den Eintritt feuchter Luft zu vermeiden. Nach dem fast völligen Erkalten werden die beiden hinteren Rollen mit einem frischgeglühten Kupferdraht herausgezogen, das Schiffchen wird eingeschoben, sie werden wieder hinter dasselbe gebracht, und nun beginnt die Verbrennung, nachdem die gewogenen Absorptionsapparate vorgelegt sind. Nach beendeter Verbrennung, die auch im Sauerstoffstrom ausgeführt werden kann, was zuerst Brunner[3] vorgeschlagen hat, wird das Wasser, von dem sich ein wenig an beiden Enden des Glasrohrs gesammelt hat, mit warmen Kacheln zum Verdunsten gebracht, und führt der weiter durchgeleitete Sauerstoff nebst dem ihn verdrängenden Luftstrom schlieſslich jede Spur von ihm ins Chlorcalciumrohr. Hierzu ist zu bemerken, daſs der in Bomben käufliche Sauerstoff frei von Kohlenstoff ist. Stellt man ihn aus Kaliumchlorat unter Braunsteinzusatz her, so enthält er stets Kohlenstoff. Sein Gehalt an diesem fällt geringer aus, wenn man den Braunstein vorher ausglüht.

a) Auffangen des Wassers und der Kohlensäure.

Das Chlorcalciumrohr hat Berzelius im Jahre 1814 eingeführt, und so zuerst die Wägung des Wassers bei dieser Analysenform ermöglicht. Verfasser hat sich durch eigene Versuche überzeugt, daſs ein frisch gefülltes Chlorcalciumrohr von in den üblichen Apparaten getrocknetem Sauerstoff oder getrockneter Luft bei einstündigem Durchleiten einige Dezimilligramme aufnimmt, während übermäſsig lange benutzte Röhren in derselben Zeit bis zu einem Milligramm verlieren. Christomanos[4] konstatierte, daſs beim Durchleiten von 5 Litern gut getrockneter Kohlensäure durch eine mit 40 g chemisch reinem frischem Chlorcalcium gefüllte Röhre nach dem Durchleiten von trockener Luft behufs Austreibens der Kohlensäure keine Gewichtszunahme zu bemerken war. Alsdann wurde die Röhre nach dem Durchleiten von 15 Litern nicht getrockneter Zimmerluft gewogen, und hierauf noch 3 Liter ganz trockener

---

[1] *M. Ch.* 1881. 111. — [2] *B.* 27. 97. — [3] *Poggend. Ann.* 44. 138.
[4] *B.* 27. 2749.

Kohlensäure durchgeleitet, welche letzteren jetzt eine Gewichtszunahme von 0,008 g veranlaſsten.

LIEBEN[1] hat darauf hingewiesen, daſs, wenn man zur Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem Trockenapparat für Luft und Sauerstoff lange Kautschukröhren anwendet, die Wirkung in vielen Fällen ungefähr dieselbe ist, wie wenn man das vorher sorgfältig getrocknete Gas durch Wasser leiten würde. Er benutzt deshalb entweder Glas- oder dünne Bleiröhren. Doch hilft man sich im allgemeinen so, daſs man die durch die Kautschukschläuche zu verbindenden Vorlegeapparate innerhalb derselben aneinander stoſsen läſst, womit deren Einfluſs eliminiert ist.

Über die Form der Chlorcalciumröhren ist kaum etwas zu sagen. Statt des zum Aufhängen meist noch üblichen Platindrahts kann man sich ohne jede Gefahr auch eines Aluminiumdrahtes bedienen.

An den Kaliapparaten ist seit den Zeiten, wo LIEBIG[2] zuerst eine bestimmte Form für sie angab, recht viel herumprobiert worden, namentlich um sie handlicher zu machen. Aber ihren Hauptzweck, die sichere Absorption des gesamten Kohlendioxyds, erfüllen sie trotzdem noch heute nicht immer. Die Thatsache z. B., daſs trotz groſser Vorsicht die Verbrennung gewisser organischer Verbindungen, z. B. mancher Nitrokörper so schnell verläuft, daſs infolgedessen die Kohlensäure nicht vollständig im Absorptionsapparat zurückgehalten wird, veranlaſste WETZEL,[3] den im Anschluſs an den LIEBIGschen von GEISSLER konstruierten Kaliapparat weiter so abzuändern, daſs in den drei Absorptionsgefäſsen drei bewegliche Trichter angebracht werden. Sie halten 5—10 Gasblasen zurück, die sich zu einer gröſseren Blase vereinigen, und dann erst ins nächste Absorptionsgefäſs übergehen.

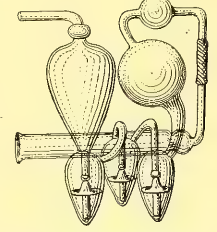


Fig. 116. Kaliapparat nach WETZEL.

Dadurch bleibt das Gas wesentlich länger mit der Kalilauge in Berührung, und auch bei wesentlich kürzerer Verbrennungsdauer giebt der Apparat, den WARMBRUNN und QUILITZ, Berlin, liefern, gut stimmende Analysenzahlen.

Die Absicht, die Apparate bequemer auf die Wage stellen zu können, hat schon seit Jahren dazu geführt, ihnen Cylinderform zu geben. Ihre neueste Gestaltung, in der sie von GERHARDT in Bonn zu beziehen sind, zeigt folgende zierliche Bauart, bei der das Gewicht ohne Füllung nur 20 bis 25 g beträgt. Hier sind in einem cylindrischen Gefäſse vier ein wenig abgeplattete Kugeln aufgehängt, von denen 3 je 1 hakenförmig gebogenes Röhrchen enthalten, während die vierte nur als Schutz dienen soll. Die Lauge wird in den äuſseren Cylinder gefüllt, und die Verbrennungsgase treten ebenfalls zuerst in ihn ein.

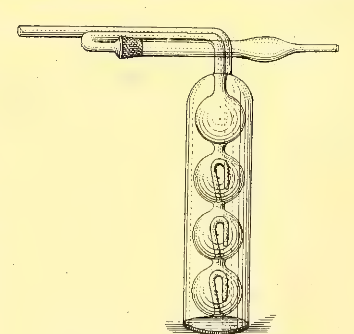


Fig. 117. Kaliapparat nach GERHARDT.

---

[1] *Ann.* 187. 143. — [2] *Poggend. Ann.* 21. 1. — [3] *B.* 33. 3394.

Die eingefüllte Lauge wird durch die Gase in den Kugeln in die Höhe gedrückt, wodurch diese zu Waschflaschen werden. Auf dem Boden des Cylinders bleibt aber noch eine 1 cm hohe Schicht Lauge stehen, was sehr wesentlich ist. Die Verbrennungsgase müssen nämlich zuerst über diese Schicht wegstreichen und verlieren schon hier, bevor sie in die zu Waschflaschen ausgebildeten Kugeln gelangen, den gröfsten Teil ihrer Kohlensäure. Dann erst passieren sie die 3 Waschflaschen und noch ein Kalirohr. Sollte am Schlusse der Verbrennung die Lauge zurücksteigen, so tritt sie aus den Kugeln wieder in den grofsen Cylinder, und bei der Gröfse desselben ist die Gefahr, dafs Tropfen mit herausgerissen werden, ausgeschlossen.

Dem Verfasser will es aber scheinen, dafs die Tage der Kaliapparate gezählt sind, indem man sich immer mehr den Natronkalkröhren zuwenden wird, die vor ihnen grofse Vorzüge besitzen, und jetzt schon in der Hüttentechnik bei den zahllosen Kohlenstoffbestimmungen im Eisen ausschliefslich angewendet werden, was gewifs ein guter Einführungsgrund für sie auch in den Laboratorien ist. Bredt[1] und Post haben sie zuerst für die Elementaranalyse empfohlen. Sie führen ihre Verbrennungen im offenen Rohr

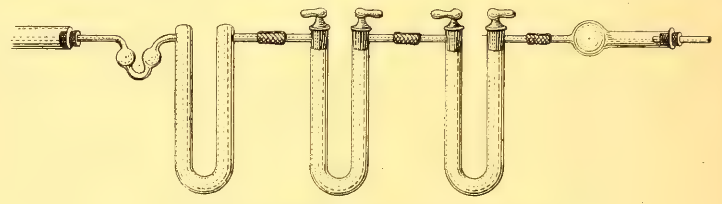


Fig. 118. Chlorcalcium- und Natronkalkrohr.

aus, und hinter das erste Natronkalkrohr, das bei ihnen zum Auffangen der Kohlensäure dient, schalten sie ein zweites Natronkalkrohr, welches an seinem Ausgange zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Anwendung von Natronkalk ermöglicht, worauf sie besonders hinweisen, den Gang der Verbrennung im offenen Rohr leicht und gut zu regulieren, da der von der Kalilauge bewirkte Gegendruck hier fortfällt. Auch hat Natronkalk von Kalilauge den Vorzug gröfserer Reinlichkeit, und bietet infolgedessen eine erwünschte Sicherheit für die analytischen Wagen besonders bei jüngeren Praktikanten. Aufserdem absorbiert frischer Natronkalk die Kohlensäure so vortrefflich, dafs auch bei schnellem Gang der Verbrennung das zweite Rohr kaum eine Gewichtszunahme erfährt. Da jedoch bei Verwendung von Natronkalk anstatt der Kalilauge der Indikator für die Schnelligkeit im Gange der Verbrennung fortfällt, so ist an das Chlorcalciumrohr eine kleine Doppelkugel mit gebogenem Zwischenstück angeschmolzen. Ein vor der Verbrennung in dieses Zwischenstück gegebenes Tröpfchen Wasser spielt während derselben in ihm hin und her und zeigt so ihre Schnelligkeit an, womit diesem Übelstand abgeholfen ist. Nach beendeter Analyse wird das Röhrchen natürlich jedesmal entleert. Besondere Sorgfalt ist auf die Auswahl der Natronkalkrohre zu verwenden. Die Glasstopfen, welche als Verschlufs dienen, sind zunächst im ungefetteten Zustande auf ihre

[1] *Ann.* 285. 385.

Dichtigkeit zu prüfen, indem man das Rohr evakuiert, und durch ein zwischengeschaltetes Manometer konstatiert, ob das Vakuum längere Zeit erhalten bleibt. Vor dem Gebrauch des Natronkalkrohres bei der Elementaranalyse wird auch nur die untere Hälfte der Glasstopfen eingefettet, damit kein Fett (siehe Seite 50) über den oberen Rand des Apparates hinausdringt. Es empfiehlt sich, das Natronkalkrohr womöglich nach jeder, mindestens nach jeder zweiten Verbrennung neu zu füllen.

b) Beschaffenheit des Kupferoxyds und Bleichromats.

Kupferoxyd pflegt man bei metalloidfreien, Bleichromat mufs man bei metalloidhaltigen Substanzen anwenden, weil nur letzteres die Metalloide innerhalb des Verbrennungsrohres bindet. Doch kommen Fälle vor, in denen Kupferoxyd nicht genügend oxydierend wirkt, während Bleichromat sich auch dann noch mit Erfolg gebrauchen läfst.

Fileti[1] giebt z. B. an, dafs Holt und Baruch beim Verbrennen von Oxybehensäureester 3—4 % Kohlenstoff zu wenig fanden, und er das Gleiche konstatierte, so lange er mit Kupferoxyd arbeitete. Als er aber Bleichromat benutzte, erhielt er mit der Theorie stimmende Zahlen. Auch dem Verfasser[2] ist ähnliches zugestossen.

Substanzen, welche leicht Kohlenoxyd ausgeben, müssen mit besonders langer Kupferoxydschicht verbrannt werden, sonst fallen die Resultate bis 3 % zu niedrig[3] aus.

Nach Bruce Warren bietet das Bleichromat in der Elementaranalyse die Schwierigkeit, dafs es nicht wie das Kupferoxyd vor der Einführung der Substanz durch beliebig starkes Glühen von Feuchtigkeit befreit werden kann. Da es bei zu hoch gesteigerter Temperatur schmilzt, ist nicht ausgeschlossen, dafs flüchtige Produkte über dieses Material hinweg unverbrannt die Verbrennungsröhre passieren. Ebenso ist ein Mischen der zu verbrennenden Substanz[4] mit dem Bleichromat nicht vorteilhaft, wenn man sich nachträglich durch den Augenschein überzeugen will, dafs kein Kohlenstoff unverbrannt geblieben ist. Ganz ausgeschlossen ist es, wenn man Wert darauf legt, die Asche der verbrannten Substanz zu erhalten. Weiter gestattet die übliche Art der Anwendung von Bleichromat meist nur eine einmalige Verwendung der Verbrennungsröhre. Warren[5] sucht nun die Übelstände zu umgehen, indem er durch Mengen von zerriebenem ausgeglühtem Asbest mit dem fein gepulverten Bleichromat ein Produkt herstellt, das hernach beim Glühen nicht schmilzt, und empfiehlt folgende Beschickung der Verbrennungsröhre.

Man schliefst die eine Öffnung der ca. 80 cm langen Glasröhre mit einem Stopfen und bringt dann eine gut zusammengeprefste Asbestschicht von 8 cm hinein. Hierauf folgen ein Kupferdrahtnetzcylinder von 2,5 cm Länge 20 cm granuliertes Kupferoxyd, wiederum ein Kupferdrahtnetzcylinder von 2,5 cm, der das Kupferoxyd gut abschliefst, und ein loser Asbestpropfen, 0,5 cm lang. Daran schliefst sich ein Stopfen von lose aufgerolltem Silberdrahtnetz, 2,5 cm lang, und eine 20 cm lange Schicht der Mischung von Bleichromat mit Asbest. Ein Cylinder aus Silberdrahtnetz schliefst das ganze von dem einzuführenden

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 48. 338. — [2] *Sitzungsber. d. Wiener Akad.* 111. II b. 43. — [3] *Ann.* 242. 27 und *B.* 25. 408. — [4] *Z. A.* 35. 214. — [5] *Ch. N.* 71. 143.

Platin- bezw. Porzellanschiffchen ab. Diese sollen einen Raum von 10 cm beanspruchen. Dahinter kommt schliefslich wieder ein Stopfen aus Silberdrahtnetz von 10 cm Länge. Vor der Verbrennung glüht man die Röhre in üblicher Weise unter Durchleiten eines trockenen kohlensäurefreien Luftstroms aus, und zwar erhitzt man zunächst die Kupferspiralen und das Kupferoxyd, dann das Bleichromat und die Stopfen aus Silberdrahtnetz. Nachdem der Inhalt der Röhre etwa 1 Stunde im Glühen erhalten ist, bringt man die Absorptionsapparate an, führt das Schiffchen mit der zu verbrennenden Substanz und den 10 cm langen Cylinder aus Silberdrahtnetz ein und vollzieht die Verbrennung unter Durchleiten von Luft bezw. Sauerstoff in üblicher Weise. Das so beschickte Verbrennungsrohr kann ohne weiteres zu mehreren Operationen dienen. Bei stickstoffhaltigen Substanzen (siehe weiterhin) mufs man den ersten Kupferdrahtnetzcylinder zur Zersetzung der Stickoxyde möglichst unoxydiert lassen, bezw. entfernt man einen Teil der vordersten Asbestschicht und ersetzt sie durch blankes Kupfer. Ist die zu verbrennende Substanz stark chlorhaltig (siehe ebenfalls weiterhin), so ersetzt man die 20 cm lange Schicht Kupferoxyd zweckmäfsig durch die Asbestbleichromatmischung.

Bestimmung von Wasserstoff allein.

Bei Untersuchung organischer Basen stellte sich für Treadwell[1] die Notwendigkeit sehr genauer Wasserstoffbestimmungen heraus, indem die gewöhnliche Form der Analyse nicht zu brauchbaren Resultaten führte. Obwohl nämlich der Unterschied in der prozentischen Wasserstoffmenge der beiden um ein Wasserstoffatom differierenden in Betracht kommenden Formeln für die Base so bedeutend war, nämlich 1,08 %, dafs an einen analytischen Fehler — also ein Zuniedrigfinden des Wasserstoffs um mehr als 1 % — kaum gedacht werden konnte, erschien ihm das Verschwinden von einem Wasserstoffatom im Verhältnis zur Bildungsgleichung der von ihm untersuchten Base doch so auffallend, dafs er die Zusammensetzung noch auf einem besonderen Wege kontrollierte. Zu diesem Zwecke wurde in einem mit äufserster Sorgfalt unter Ausschlufs jeder Spur Feuchtigkeit angestellten Versuche eine sehr grofse Menge, nämlich 0,8140 g der Substanz in einem sehr langen Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd unter Vorlage von Kupferspiralen in einem langsamen Strome aufs peinlichste getrockneter Kohlensäure verbrannt und das gebildete Wasser gewogen. Vor und nach der Verbrennung liefs er den Apparat eine Stunde bei gleichem Tempo des Kohlensäurestroms (2 Blasen per Sekunde) im Gang und überzeugte sich durch das fast absolute Konstantbleiben des Gewichtes eines vorgelegten Chlorcalciumrohrs, dafs die Kohlensäure und der Apparat wasserfrei waren. Die Zunahme des Kontrollchlorcalciumrohrs betrug nämlich während einer Stunde vor dem Versuch nur ein Dezimilligramm, und während einer Stunde nach dem Versuch ebensoviel.

Später führten Meyer und Hartmann,[2] als es sich bei einer anderen Base ebenfalls um eine völlig scharfe Wasserstoffbestimmung handelte, unter Anwendung von 0,8622 g Substanz die Bestimmung auf dem gleichen Wege mit bestem Erfolge aus. Der Wasserstoffgehalt dieser Base betrug nur 1,69 %.

---

[1] *B.* 14. 1465. — [2] *B.* 27. 428.

Elementaranalyse leichtflüchtiger Körper.

Mit leichtflüchtigen Substanzen wird man etwa wie Dobriner[1] verfahren. Er bog für die Analyse des Methylpropyläthers, Siedepunkt 38,9, eine Glasröhre rechtwicklig um, und zog sie an beiden Enden zu Spitzen aus. Der längere Teil der Röhre war in der Mitte zu einer kleinen Kugel aufgeblasen. Nachdem die eine Spitze der Röhre zugeschmolzen war, wurde das Röhrchen in bekannter Weise mit der nötigen Menge Substanz gefüllt und alsdann auch die zweite Öffnung zugeschmolzen. Der kürzere Teil des Rohres wurde luftdicht durch einen Gummistopfen geführt und mit diesem das hintere Ende des Verbrennungsrohres verschlossen. Nachdem ein genügender Teil des Kupferoxyds zum Glühen gebracht war, ward durch vorsichtiges Neigen der rechtwinklig gebogenen Glasröhre ihre im Verbrennungsrohr befindliche Spitze abgebrochen. Die flüchtige Substanz wurde alsdann vorsichtig abdestilliert und die Verbrennung ging in gewöhnlicher Weise vor sich. Nachdem sie so gut wie beendet war, wurde ein Gummischlauch über den längeren Teil des Röhrchens gezogen und derselbe mit der Sauerstoffzuleitung verbunden. Nach dem Abbrechen der Spitze der Glasröhre innerhalb des Schlauches konnte alsdann die Verbrennung durch Zuführung von Sauerstoff und Luft in üblicher Weise beendet werden.

Elementaranalyse schwer verbrennlicher Körper sowie von Salzen und sonstigen Substanzen mit anorganischen Bestandteilen.

Hat man explosive Körper zu verbrennen, so mufs man sie mit so viel Kupferoxyd u. s. w. zu mischen suchen, dafs die explosive Kraft dadurch bis zur Unschädlichkeit herabgedrückt wird.

Sollten Körper so schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, dafs ihre Verbrennung selbst im Sauerstoffstrome nicht vollständig gelingt, so kommt man nach Demel[2] zum Ziele, wenn man die Substanz im Schiffchen mit der 3—4fachen Gewichtsmenge an vorher ausgeglühtem Platinschwamm oder Platinmohr überdeckt hatte.

Schwer verbrennliche Körper lassen sich auch oft mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumpyrochromat verbrennen. Doch stellt man sich nach Schwarz und Pastrovich[3] besser durch Fällen von reinem neutralem Kaliumchromat mit Quecksilberoxydulnitrat Quecksilberchromat dar, welches nach dem nötigen Auswaschen und schliefslichem Glühen im Porzellantiegel sehr fein verteiltes reines Chromoxyd zurückläfst, worauf man mit einem Überschufs von diesem die organische Substanz vermischt, deren Verbrennung dadurch ebenfalls gewährleistet werden soll.

Hat man Salze mit anorganischer Base zu verbrennen, so kann diese sowohl Kohlenstoff als auch Kohlensäure zurückhalten. Zur Vermeidung des Übelstandes giebt man für gewöhnlich in das Schiffchen Kaliumpyrochromat, welches beim schliefslichen Erhitzen desselben die Kohle verbrennen hilft und die Kohlensäure aus den Alkalien austreibt.

---

[1] *Z. A.* 34. 245. — [2] *B.* 15. 605. — [3] *B.* 13. 1641.

Ein ganz abweichendes Verhalten zeigen manche Eiweifsstoffe. Während z. B. die Kleberproteinstoffe der Bestimmung ihres Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes nach der üblichen Methode keine Schwierigkeiten bereiten, liegt dies nach RITTHAUSEN[3] bei anderen Eiweifsstoffen und den verschiedenen Formen des Pflanzen-Caseins anders. Da diese namhafte Mengen Phosphorsäure oder phosphorsaure Salze enthalten, so bleibt ein Rest an Kohle zurück, welcher von diesen Substanzen durchdrungen oder inkrustiert, selbst bei starker Glühhitze und im Sauerstoffstrome nur sehr schwierig, langsam und unvollständig verbrennt. Um diese und weitere durch das starke Aufblähen der Stoffe während der Verbrennung hervorgerufenen Übelstände zu vermeiden, sucht er durch Beimischung feuerbeständiger und unveränderlicher Substanzen die Verbrennlichkeit dieser Körper in befriedigender Weise zu erreichen. Als brauchbares Mittel erweist sich der phosphorsaure Kalk.

Eine frisch ausgeglühte Menge von völlig reinem phosphorsaurem Kalk wird noch heifs in ein Platinschiffchen lose eingeschüttet (ca. 0,3—0,5 g), dies rasch in ein Glasröhrchen mit gut schliefsendem Stopfen geschoben und das Ganze nach dem Erkalten des Schiffchens gewogen, auf das Kalksalz schüttet man danach die getrocknete fein gepulverte Proteinsubstanz, deren Gewicht durch abermaliges Wägen bestimmt wird. Man mischt dann im Schiffchen selbst Substanz und phosphorsauren Kalk mittels eines Platindrahtes und ermittelt durch nochmaliges Wägen die Menge des inzwischen angezogenen Wassers, um es bei der Analyse in Rechnung zu bringen. In dieser Mischung verbrennen Eiweifs und Casein, ohne zu schmelzen und zu schäumen, leicht und vollständig, so dafs bei gut geleiteter Operation ein völlig weifser kohlefreier Rückstand, dessen Gewichtszunahme gleichzeitig die Asche der Substanz sehr genau angiebt, bleibt. In einzelnen Fällen bleiben aber trotz dieser Vorsicht Reste von Kohle zurück. Diese konnten indefs leicht und genau dadurch bestimmt werden, dafs man den Glührückstand im Schiffchen rasch in einen kleinen Platintiegel schüttete, wog, dann glühte, bis die Kohle völlig verbrannt war und hernach den Gewichtsverlust bestimmte, der jedoch immer nur 0,5 bis höchstens 2 Milligramm betrug und als Kohle berechnet wurde.

Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper.

Stickstoffhaltige Körper verlangen bei der Elementaranalyse besondere Einrichtungen, weil vermieden werden mufs, dafs aufser dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch der Stickstoff im oxydierten Zustande entweicht, und in Form etwa von salpetriger Säure von der Kalilauge bezw. dem Natronkalk zurückgehalten wird.

Als Mittel zur Wiederzerlegung der entstandenen Stickstoffsauerstoffverbindungen dienen metallisches Kupfer oder Silber, die man vor Beginn der Analyse in den vorderen Teil des Rohres gebracht hat, und hier erhitzt. Sie zerlegen die übergeleiteten Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs so, dafs wieder reiner Stickstoff entsteht, der die vorgelegten Absorptionsapparate gewichtsanalytisch nicht zu beeinflussen vermag.

---

[1] *Eiweifskörper der Getreidearten u. s. w.* Bonn 1872, Seite 242.

Als metallisches Silber benutzt man ein zusammengerolltes Silberblech, welches in das Verbrennungsrohr bequem hineingeschoben werden kann. Die Kupferspiralen pflegt man aus Kupferdrahtnetz herzustellen. Beide müssen natürlich völlig frei von kohlenstoffhaltigen Substanzen und trocken sein.

Bei den Silberspiralen erreicht man dieses durch Ausglühen allein. Kupferspiralen müssen ebenfalls ausgeglüht werden, sind dann aber oberflächlich vollkommen oxydiert. Ihre infolgedessen nötige nachträgliche Wiederreduktion zum Metall erfolgt bei weitem am besten durch Erhitzen in einem Strom von Kohlenoxydgas. Man bringt hierzu eine Anzahl solcher oxydierten Spiralen in ein Verbrennungsrohr, erhitzt sie im Verbrennungsofen und leitet das Kohlenoxydgas über. Dieses entwickelt man durch Erhitzen von Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure. Es entsteht hierbei gemischt mit Kohlensäure

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} - H_2O = CO + CO_2,$$

doch stört die Kohlensäure die Reduktion in keiner Weise, so daſs diese Reduktionsmethode nicht unbequemer als die im Wasserstoffstrom ist. Aber diese letztere ist weit weniger zu empfehlen, weil Wasserstoff an metallischem Kupfer adhäriert. Nach SCHWARZ[1] ist es deshalb sogar nötig, mit Wasserstoff reduzierte Kupferspiralen so lange schwach anzuwärmen, bis sie etwas anlaufen; erst hierdurch werden sie wieder wasserstofffrei. Das gleiche kann man aber auch ohne diese erneute Wiederoxydation dadurch erreichen, daſs man den Wasserstoff nach beendeter Reduktion durch Kohlensäure verdrängt, und diese noch eine Weile auf das heiſse reduzierte Metall wirken läſst.

Die Überlegenheit einer Kupfer- über eine Silberspirale geht z. B. aus den Angaben von ZINCKE und KEGEL[2] hervor, die beobachteten, daſs beim Verbrennen von Dichlormalonsäureamid die vorgelegte Silberspirale zur Zersetzung aller Untersalpetrigsäure nicht genügte, und daſs infolgedessen der Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden wurde.

Die Notwendigkeit der Vorlage von Kupfer zur Zerlegung etwaigen Stickoxyds ist neuerdings von KLINGEMANN[3] wieder ausführlich dargelegt worden, der direkt die Menge des gebildeten Stickoxyds bestimmt und bei dem Azin $C_{28}H_{16}N_2$ bis zu 8,40 % der angewandten Substanzmenge gefunden hat.

BAMBERGER[4] fand, daſs die Verbrennung der meisten Formazylverbindungen groſse Sorgfalt erfordert. Wenn man nicht mit viel gepulvertem Kupferoxyd mischt und vor allem eine sehr lange Reduktionsspirale anwendet, wird der Kohlenstoffgehalt 1—1½ % zu hoch gefunden und in der Absorptionslauge ist salpetrige Säure nachweisbar. Da man ihm zufolge gut thut, die Mischung möglichst sorgfältig im Mörser vorzunehmen, wird bei diesen Substanzen leicht auch zu viel Wasserstoff gefunden.

Als SCHULZE und STEIGER[5] bei der Verbrennung von salpetersaurem Arginin $C_6H_{14}N_4O_2 . HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ trotz der Vorlage von metallischem Kupfer den Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch, den Stickstoffgehalt aber etwas zu niedrig fanden, legten sie, um zu prüfen, ob etwa Stickoxyd aus dem Verbrennungs-

---

[1] *B.* 13. 559. — [2] *B.* 23. 246. — [3] *B.* 22. 3064.
[4] *B.* 27. 157. — [5] *Z.* 11. 49.

rohre austrete, bei einer Wiederholung der Verbrennung, unter Verzicht auf die Kohlenstoffbestimmung, an Stelle des Kaliapparates einen mit Eisenvitriollösung beschickten Kugelapparat vor. Sie konnten aber eine Farbenveränderung der Lösung, welche Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs doch hervorrufen müssen, nicht bemerken. Dagegen zeigte das in der Kugel des Chlorcalciumrohres kondensierte Wasser ziemlich stark saure Reaktion, was vielleicht auf einen sehr geringen Salpetersäuregehalt desselben hindeutete.

Auch mehrfach nitrierte Körper sind natürlich schwer zu verbrennen, zumal wenn sie gleichzeitig halogenhaltig sind. Kopfer[1] hat in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Elementaranalyse auch diesen Fall ausführlich in Betracht gezogen. Da er seine Verbrennungen im Sauerstoffstrom in Gegenwart von Platinasbest ausführte, hatte er infolge von dessen Kontaktwirkung ganz besonders unter auftretenden Stickstoffsauerstoffverbindungen zu leiden. Man ist aber, wie er bewiesen hat, im stande, sie völlig zu absorbieren, und zwar mittels nicht zu stark erhitzten Bleisuperoxyds.

$$N_2O_4 + PbO_2 = 2PbNO_3 .$$

Es bildet sich hier also aus ihnen salpetersaures Blei, während die Halogene in Form von Chlorblei gebunden bleiben. Das Prinzip der Methode ist somit dem vorangehenden vollständig entgegengesetzt. Während dort die Stickstoffsauerstoffverbindungen wieder zu Stickstoff reduziert werden, werden sie hier zur Salpetersäure weiter oxydiert. Hierzu ist zu bemerken, daſs Bleisuperoxyd eine ziemlich hygroskopische Substanz ist, welche einmal absorbiertes Wasser nur schwer entweichen läſst. Weiter muſs das Superoxyd durchaus frei von Bleioxyd sein, denn dieses absorbiert bei höherer Temperatur Kohlensäure, so daſs hierdurch die Analyse ein bedeutendes Manko an ihr ergiebt. Zur Ausschlieſsung dieser Fehlerquelle ist das Bleisuperoxyd daher in der Röhre mindestens eine Stunde bei erhöhter Temperatur mit Kohlensäure zu behandeln, die hernach wieder durch Luft verdrängt werden muſs. Die beste Temperatur für die vom Superoxyd verlangte Absorptionswirkung für Stickstoffsauerstoffverbindungen liegt bei 150—180°, und deshalb empfiehlt es sich, den das Bleisuperoxyd enthaltenden Teil der Röhre aus dem eigentlichen Verbrennungsofen herausragen zu lassen, und ihn durch einen geeigneten Trockenschrank auf dieser Temperatur zu erhalten.[2] Aus einer Analyse des gewiſs nicht leicht mit Sicherheit zu analysierenden Dinitrotrichlortoluols $C_6Cl_3.(NO_2)_2.CH_3$ durch Kopfer, wobei er an Kohlenstoff statt 29,42 %, 29,37 % und an Wasserstoff statt 1,02 %, 1,03 % erhielt, sehen wir, welch vorzügliche Resultate die Methode liefert.

Elementaranalyse halogenhaltiger Körper.

Halogenhaltige Substanzen müssen mit Bleichromat (siehe hierüber Näheres Seite 1193) verbrannt werden, weil Kupferoxyd Veranlassung zur Entstehung von leichtflüchtigen Kupferhalogenüren giebt.

Zur völligen Bindung der Halogene innerhalb des Verbrennungsrohres ist die Vorlage einer Silberspirale nötig. Vorgelegte Kupferspiralen erfüllen

[1] *Z. A.* 17. 35 (1878). — [2] Siehe auch *B.* 27. 2807.

ihren Zweck weit weniger, weil das Kupferhalogen, wenn sie zu heifs werden, ins Chlorcalciumrohr sublimiert.

Bei der Verbrennung der Jodosobenzoesäure[1] erwies sich sogar die Vorlage mehrerer Silberspiralen notwendig, da sonst, selbst bei Anwendung einer sehr langen Schicht von Bleichromat, freies Jod überging. Sind die Spiralen durch öfteren Gebrauch mit etwas Halogensilber bedeckt, so glüht man sie im Wasserstoffstrom aus.

Elementaranalyse schwefelhaltiger Körper.

Auch schwefelhaltige Körper müssen mit Bleichromat verbrannt werden. Infolge der Bildung von schwefelsaurem Blei ist man dadurch vor dem Entweichen des Schwefels in Form von schwefliger Säure aus dem Rohr gesichert.

Wir wollen hier jetzt noch eine Methode der Elementaranalyse anschliefsen, welche möglichst selbstthätig arbeiten soll, so dafs der sie Ausführende nicht dauernd von ihr in Anspruch genommen wird.

Verfahren zur selbstthätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwickelung bei Elementaranalysen.

Die bei der bisherigen Elementaranalyse nötige ununterbrochene Beaufsichtigung der Apparatur sucht Deiglmayr[2] in neuester Zeit durch eine selbstthätige Regulierung der Gasentwickelung im Rohr auf das möglichste Mindestmafs zurückführen. Wir lassen die nach weiterer Durchbildung vielleicht zu allgemeiner Brauchbarkeit nicht ungeeignete Methode hier folgen. Ist doch auch Messingers Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege erst nach jahrlanger Arbeit zu einer so gut wie allgemein brauchbaren Methode geworden und zur Anerkennung gelangt.

Vor dem Verbrennungsofen zu sitzen, um eine Gasflamme auszudrehen oder anzuzünden, und die Kohlensäurebläschen im Kaliapparat zu zählen, dürfte wohl, wie Deiglmayr mit Recht sagt, eine der uninteressantesten Beschäftigungen im Laboratorium sein. Deshalb hat er sich bemüht, ein einfaches Verfahren auszuarbeiten welches ermöglicht, den Verbrennungsprozefs gröfstenteils ohne Beisein des Chemikers vor sich gehen zu lassen, wobei er vorausschickt, dafs mit der Einschaltung seines Apparates, der von Dr. Bender & Dr. Hobein, München, zu beziehen ist, keine Neuanschaffung eines besonderen Ofens verbunden ist, sondern dafs lediglich die Gasröhre, welche die Flammen trägt, durch einen Gummistopfen, der zweckmäfsig vorher mit Glycerin eingerieben worden ist, in zwei Teile geteilt wird, damit das Gas von beiden Seiten — nicht wie sonst üblich, nur von einer Seite — aus zugeführt werden kann. Daher vermag man den Ofen nach Belieben mit oder ohne Einschaltung des „Verbrennungsautomaten“ zu benutzen. Sein Apparat bezweckt nun, vermittelst einer genau gewählten und erprobten Kapillare einerseits den Übertritt der Kohlensäure oder des Stickstoffs in die Absorptionsapparate nur in dem zulässigen Tempo zu gestatten, andererseits bei zu stürmisch werden wollender Entwickelung der genannten Verbrennungsprodukte die Gasflammen unterhalb der zu verbrennenden Substanz zum teilweisen oder vollständigen Erlöschen zu bringen, womit die oft kaum zu verhindernde Gefahr der zu raschen Verbrennung beseitigt und die Anwesenheit des Chemikers unnötig wird.

Er wird bei Kohlenstoffbestimmungen zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat eingeschaltet und besteht aus einem kommunizierenden Röhrenpaar, an dessen kürzeren Schenkel *a* ein Glasrohr angeschmolzen ist. Letzteres ist an einer Stelle *b* verengt. Dem in seinem oberen Teile erweiterten zweiten Schenkel *c* wird

[1] *B.* 25. 2632. — [2] *Ch. Z.* 1902. 520.

der Gasstrom für den Teil der Brenner, die unterhalb der zu verbrennenden Substanz sich befinden, durch ein durch einen Stopfen gehendes Rohr *d* zugeführt und dann gleich wieder durch ein an demselben Schenkel oben angebrachtes Rohr *e* abgeleitet. In dem kommunizierenden Röhrenpaar befindet sich die zum Absperren geeignete Flüssigkeit — Quecksilber —, und zwar wird so viel von letzterem eingeführt, bis das Niveau gerade bis an die Stelle reicht, an der das Glasrohr mit der Kapillare an den einen Schenkel bei *f* angeschmolzen ist.

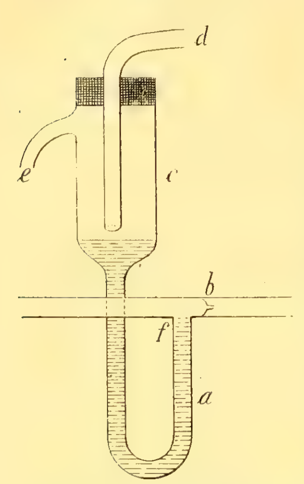


Fig. 119. Verbrennungsautomat nach Deiglmayr.

Nachdem der Teil der Röhre, in dem sich das Kupferoxyd ohne Substanz befindet, bis zur Rotglut erhitzt ist, öffnet man denjenigen Hahn, der das Gas durch den Regulator zu den Flammen führt, die unterhalb des mit der Substanz vermischten Kupferoxyds sich befinden, und zwar werden bei geschlossenen Kacheln sämtliche Flammen zum Entzünden gebracht. Somit beginnt die Verbrennung, und es wird bald mehr Kohlensäure bezw. Stickstoff entwickelt werden, als durch die feine Kapillare hindurch kann. In diesem Moment aber entsteht vor der Kapillare ein Druck, durch welchen die Quecksilbersäule in dem einen Schenkel herabgedrückt wird. In dem anderen Schenkel aber steigt sie und verschliefst somit die Öffnung des Glasrohres *d*, das — wie beschrieben — vermittelst des Stopfens in den weiteren Schenkel eingeführt ist und somit kein Gas mehr zu den Flammen unterhalb der Substanz läfst. (Das Glasrohr *d* wird so nahe an das Quecksilberniveau eingestellt, dafs der geringste Druck bereits die Gaszufuhr abschneidet, da ja die Hitze an sich einige Zeit weiter wirkt.) In demselben Augenblick erlöschen diese Flammen, um nach einiger Zeit, wenn der Druck, also die Kohlensäure- oder Stickstoffentwickelung nachgelassen hat, sich wieder von selbst zu entzünden, da die Flammen unterhalb des Kupferoxyds ohne Substanz stets brennen und so durch Überschlag die Entzündung veranlafsen. Die Verbrennung geht nun ganz von selbst vor sich, die Flammen wechseln in ihrer Gröfse, sie erlöschen und entzünden sich je nach Bedarf. Bei schlechten Brennern, die leicht ein Durchschlagen der Flammen verursachen, setzt man über jeden Brenner ein kleines Drahtnetz. Es ist bei diesem Verfahren zweckmäfsig, die Verbrennung zunächst im geschlossenen Rohre — also ohne Luft- oder Sauerstoffdurchleitung — vorzunehmen und erst, wenn die Verbrennung der Hauptsache nach bereits vor sich gegangen ist, was durchschnittlich nach einer halben Stunde der Fall ist, den Sauerstoffhahn zu öffnen. Man hat demnach aufser der Wägung folgende Handlungen zu vollführen: 1. Öffnen des Hahnes, welcher das Gas zu dem Kupferoxyd ohne Substanz führt und darauf Einstellen des Glasrohres *d* bis nahe an das Quecksilberniveau. 2. Nach einer Viertelstunde begiebt man sich wieder zum Ofen, überzeugt sich, dafs das Kupferoxyd zur Rotglut erhitzt ist, und öffnet den Hahn, der das Gas zum Regulator ausströmen läfst. 3. Nach ca. einer halben Stunde sieht man nach, ob die Verbrennung der Hauptsache nach beendet ist, und öffnet dann den Sauerstoffhahn. 4. Nach weiteren ca. 20 Minuten Öffnen des Lufthahnes.

Bei Bestimmungen des Stickstoffs nach Dumas, bei denen also vor der Verbrennung die Luft vermittelst Kohlensäure verdrängt werden mufs, wird an den Schlauch, der von dem Regulator zu den Flammen führt, eine Abzweigung angebracht, die zu den Brennern führt, die den Magnesit erhitzen sollen. Wird nun zu viel Kohlensäure entwickelt, so wird ebenfalls die Zufuhr des Gases durch das Quecksilber vermindert, die Hitze kleiner, die Kohlensäureentwickelung geringer. Da hierbei die Flammen auch zum Erlöschen kommen können, führt man in den Stopfen des Regulators neben der Glasröhre *d* eine weitere ausgezogene Glasröhre ein, die — falls das Quecksilber das Gas unten abschliefst — so viel Gas dem Brenner zuführt, dafs derselbe nicht zum vollständigen Erlöschen gelangt. Nachdem die Kohlensäureentwickelung ca. 20 Minuten gedauert hat, begiebt man sich wieder zum Ofen, um den Hahn zu

öffnen, der das Gas durch den Regulator führt, und verfährt ähnlich wie oben. Die Verbrennungen, die mit Hilfe des Apparates gemacht wurden, ergaben z. B. folgendes Resultat, wobei während des Prozesses niemals ein Hahn des Gasofens auf- oder ausgedreht wurde und der Procefs teilweise während der Mittagszeit vollständig unbeaufsichtigt vor sich ging:

Benzoin.	Ber.	C 79,24		H 5,67	
	Gef.	C 79,05	79,16	H 5,65	5,67
Weinsäure.	Ber.	C 32,0		H 4,0	
	Gef.	C 32,2		H 4,08	
Acetanilid.	Ber.	N 10,37			
	Gef.	N 10,45			

Bei festen Substanzen von nicht zu niederem Schmelzpunkte wird man erfahrungsgemäfs die Verbrennung vollständig selbstthätig vor sich gehen lassen können. Hingegen wird man bei niedrig siedenden Flüssigkeiten die Methode, bei der ja gleich zu Anfang sämtliche Flammen entzündet werden, nicht so allgemein gebrauchen können. So hat Deiglmayr versucht, Toluol zu verbrennen, wobei er erst dann ein befriedigendes Resultat erhielt, als er die Flammen, die vor der Substanz stehen, längere Zeit wirken liefs und nun langsam die nächsten Flammen entzündete. Doch soll gerade die Einschaltung des Apparates in letzterem Falle grofsen Vorteil bieten, da man durch das Sinken der Quecksilbersäule zu rechter Zeit auf die zu schnelle Verbrennung aufmerksam gemacht wird, er gewissermafsen die Verbrennungsgeschwindigkeit abzulesen gestattet. Auch mufs beachtet werden, dafs bei sublimierenden Substanzen notwendigerweise stets eine starke Flamme am Ende des Rohres zu brennen hat, um einen kleinen Teil dieses Rohrstückes zur Verhinderung des Zurücksublimierens zu erhitzen. Aufserdem ist es zweckmäfsig, die Substanz mit möglichst viel Kupferoxyd zu vermischen, um einigermafsen Verteilung zu erzielen. Weiter ist ein Verbrennungsrohr nur bester Qualität, also von Jenaer Glas, zu verwenden, da bei dem vorhandenen Druck sonst ein Aufblähen des Rohres eintreten könnte.

Der Thatsache, dafs die Ansichten über die Verbrennungsgeschwindigkeit der Analysen sehr verschieden sind, kann man dadurch Rechnung tragen, dafs man an die Stelle der Kapillare einen Glashahn bringt. Damit ist dann die Möglichkeit geboten, die Gröfse der Öffnung selbst zu wählen. Dieses bietet weiter den nicht zu unterschätzenden Vorteil, dafs man bei Stickstoffbestimmungen durch Veränderung der Öffnung das Austreiben der Luft mittels Kohlensäure viel schneller vor sich gehen lassen kann als bei Verwendung der Kapillare, die die Gasblasen nur fast sekundenweise durchläfst. Auch mufs bei Gebrauch des anfangs erwähnten Apparates sehr darauf geachtet werden, dafs nicht durch unachtsame Handhabung die Kapillare durch Quecksilber z. B. verstopft wird, und aus den genannten Gründen ist die mit Glashahn versehene, ebenfalls bei Dr. Bender & Dr. Hobein erhältliche Variante vielleicht vorzuziehen.

Die Methode ermöglicht auch die gleichzeitige Ausführung mehrerer Verbrennungen nebeneinander.

Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege.

Bei der Besprechung der verschiedenen Ausführungsweisen der Elementaranalyse trafen wir im Vorangehenden schon auf Bestrebungen, diese für Geübte schliefslich rein banausische Thätigkeit möglichst abzukürzen. Der Erfolg ist in den fünfzig Jahren etwa, die man sich darum bemüht, kein bedeutender gewesen, und wie sich Deiglmayrs neueste Versuche auf diesem Gebiete bewähren, bleibt abzuwarten.

Doch ist die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs wenigstens in allen nicht gar zu flüchtigen und zu leicht sublimierenden Substanzen auf nassem Wege inzwischen von Messinger zu einer durchaus brauchbaren, weit

weniger Aufmerksamkeit als die Elementaranalyse erfordernden Methode ausgebildet worden. Die Möglichkeit der Durchführung allerschwierigster Oxydationen auf nassem Wege folgt aus den schon lange gemachten Angaben von ROGER,[1] denen zufolge ein Gemisch von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure bei 180 bis 230°, sogar feingepulverten Diamant zu Kohlensäure verbrennt. 7 Jahre später beschrieb BRUNNER[2] ein Verfahren, mit Hilfe dessen es ihm mit der gleichen Mischung gelang, den Kohlenstoffgehalt organischer Substanzen als Kohlensäure zu bestimmen, ohne dafs seine noch unvollkommene Methode allgemein durchzudringen vermochte. Auch MESSINGERS[3] zuerst angegebene Arbeitsweise entsprach noch nicht allen Anforderungen, indem von anderen und auch bald von ihm selbst[4] gefunden wurde, dafs Substanzen vorkommen, bei denen nach seinem älteren Verfahren konstant 0,8—1 % zu wenig Kohlenstoff erhalten werden, also ein geringer Teil des Kohlenstoffs nicht als Kohlendioxyd, sondern als Kohlenoxyd bezw. in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Der Versuch, das abziehende Gasgemenge durch ein zweites Kölbchen mit Chromsäure und Schwefelsäure streichen zu lassen, führte zu keinem Resultat, da das einmal gebildete Kohlenoxyd durch Chromsäure und Schwefelsäure nicht mehr zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als das Gasgemisch durch ein schwach erhitztes Röhrchen mit Kupferoxyd, welches mit Bleichromat zur Bindung von Halogenen gemischt wird, streichen zu lassen, wobei man nun durchgehends gute Resultate erzielt. Eine 15 cm lange Schicht, welche von einem Dreibrenner schwach erhitzt wird, genügt. Das Verbrennungsrohr wird auf beiden Enden ausgezogen und braucht sozusagen nie erneut zu werden, mag die Substanz aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder Halogen enthalten.

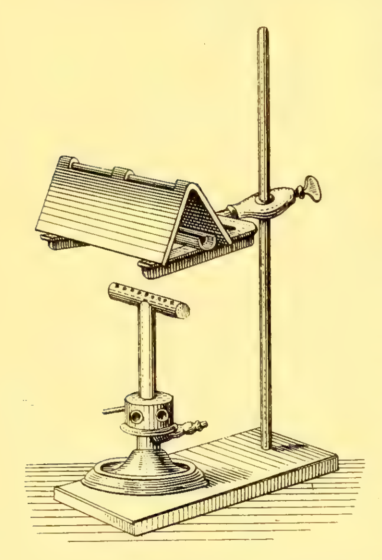


Fig. 120. Kleiner Verbrennungsofen nach FRITSCH.

Später hat FRITSCH,[5] auf dessen modifiziertes Verfahren wir (Seite 1218) ausführlich zurückkommen, folgende nähere Angaben hierüber gemacht. Das Verbrennungsrohr soll etwa 36 cm lang sein, und zwischen zwei Rollen von Kupferdrahtnetz eine etwa 20 cm lange Schicht eines Gemisches von gekörntem Kupferoxyd und Bleichromat enthalten. Das Rohr ruht in der durchbrochenen Rinne eines gabelförmigen eisernen Trägers, welcher an ein Stativ angeschraubt wird. Zum Schutze des Rohres wird die Rinne mit einem passend geschnittenen Stück Asbestpapier ausgekleidet, und damit das Rohr von den Flammengasen umspült werden kann, wird auf den gabelförmigen Träger ein innen mit Asbestpappe ausgekleidetes Schutzdach aufgesetzt. Zum Heizen empfiehlt er einen FINKENERschen Brenner, welcher

[1] *C.* 1848. 333. — [2] *Poggend. Ann.* 95. 379 (1855). — [3] *B.* 21. 2910 (1890).
[4] *B.* 23. 2757. — [5] *Ann.* 294. 83.

5—6 etwa 1 cm lange schlitzförmige Öffnungen erhält. Den Apparat liefert z. B. A. EBERHARD, vormals R. NIPPE, Berlin.

Bei halogenhaltigen Substanzen kann man auch noch aus Vorsicht hinter das Rohr eine kleine Waschflasche mit Jodkalilösung einschalten, obwohl selbst bei raschen Zersetzungen kaum eine schwache Gelbfärbung der Jodkalilösung beobachtet wird.

Das Kohlendioxyd wird behufs Trocknung durch ein U-Rohr geleitet, in dessen einem Schenkel sich konzentrierte Schwefelsäure, in dem anderen glasige Phosphorsäure befindet. Von hier gelangt das Gas in den Kaliapparat, dessen angeschliffenes Röhrchen mit Natronkalk und glasiger Phosphorsäure gefüllt ist. Da die Gasentwickelung zuweilen eine ziemlich schnelle wird, ist es nötig noch ein gewogenes U-Röhrchen mit dem Kaliapparat zu verbinden, welches

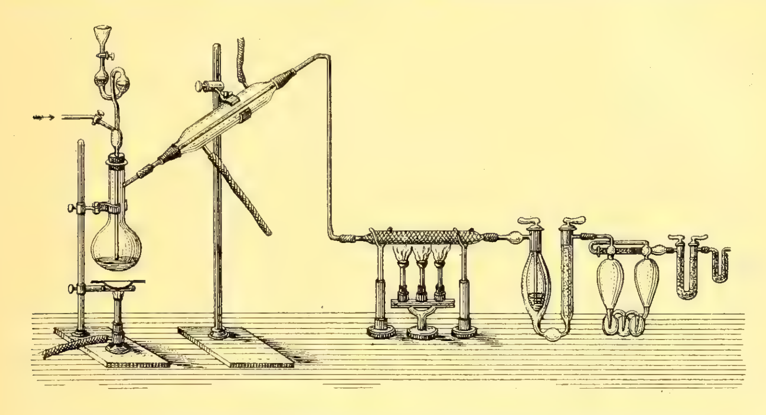


Fig. 121. Kohlenstoffbestimmung nach MESSINGER auf nassem Wege.

ebenfalls in der einen Hälfte mit Natronkalk, in der anderen mit glasiger Phosphorsäure gefüllt wird. Das Gas kommt also phosphorsäuretrocken in den Kaliapparat und verläfst denselben auch phosphorsäuretrocken. Am Schlusse folgt, wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse ein ungewogenes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr. Die Ausführung der Analyse wird jetzt folgende:

Die zu untersuchende Substanz wird in einem 24 mm langen und 11 mm breiten Röhrchen abgewogen. MESSINGER fand nach verschiedenen Umänderungen diese Dimensionen für das Wägeröhrchen am praktischsten. Sie wird in das 200 ccm fassende Zersetzungskölbchen, in welchem sich bereits 6—8 g Chromsäure befinden, vorsichtig hineingelassen, so dafs die Substanz mit der Chromsäure nicht in Berührung kommt. Das Zersetzungskölbchen wird, nachdem das Trichterrohr mittels Kautschukstopfen mit ihm verbunden ist, an den schiefstehenden Kühler (siehe aber weiterhin die Nichtnotwendigkeit desselben) befestigt, der mit dem bereits erwärmten Rohr in Verbindung steht. Jetzt werden die gewogenen Apparate mit dem U-förmigen Trockenrohr verbunden, 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zur Chromsäure fliefsen gelassen, und während der ganzen Operation ein langsamer kohlensäurefreier Luftstrom durch den Apparat geleitet. Hierauf erwärmt man den Asbestteller, der sich unter dem Zersetzungskölbchen befindet, mit ihm aber nicht

in direkter Berührung steht, so daſs nur die strahlende Wärme die Temperatur so weit erhöht, daſs sich die Chromsäure löst und die Schwefelsäure eine dunkle Färbung annimmt.

Das von Kahlbaum als reine, krystallisierte Chromsäure bezeichnete Präparat ist nach Messinger hier nicht anwendbar, sondern die sogenannte „käufliche Chromsäure", welche ebenfalls frei von Essigsäure ist. Jetzt setzt man aber allgemein Kaliumpyrochromat zur Schwefelsäure, bringt also die Chromsäure in statu nascendi zur Verwendung. Weiter macht Thiele[1] darauf aufmerksam, daſs die wasserhelle reine Schwefelsäure des Handels, wenn sie auch mit Wasser verdünnt, Permanganat nicht entfärbt, doch beim Erhitzen mit frisch geschmolzenem Kaliumpyrochromat reichlich Kohlensäure z. B. 50 ccm 0,13 g CO_2 entwickelt. Sie muſs daher für den vorliegenden Zweck erst durch Kochen mit dem Pyrochromat brauchbar gemacht werden.

Hat die Schwefelsäure ihre dunkle Färbung angenommen, so wird die Flamme ganz entfernt, da jetzt die Zersetzung der organischen Substanz beginnt. Nach etwa 20 Minuten kann das Erwärmen in oben angeführter Weise fortgesetzt werden, nur am Schlusse der Operation, nach etwa $2^1/_2$ Stunden, wird der Asbestteller direkt unter das Zersetzungskölbchen gebracht und mit einer gröſseren Flamme erwärmt.

Die ganze Operation ist nach Messinger leicht ausführbar, bedarf keiner Aufsicht, und ist man in derselben einigermaſsen geübt, so kann man neben der Kohlenstoffbestimmung bequem eine andere Arbeit versehen, was bei der gewöhnlichen Elementaranalyse doch kaum möglich ist. Bei schwer verbrennbaren Substanzen, bei stickstoffhaltigen Verbindungen, wo man Stickstoff und Kohlenstoff zusammen bestimmen kann, wofür Fritsch die Methode ausgebildet hat (siehe Seite 1219), ferner dort, wo die Zeit zur Beaufsichtigung einer gewöhnlichen Elementaranalyse mangelt, überhaupt in all den Fällen, wo der Kohlenstoffgehalt allein genügenden Aufschluſs über die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung giebt, ist diese Methode zu empfehlen. Die mitgeteilten Beleganalysen lassen nichts zu wünschen übrig. Die Methode wird immer insofern hinter der Elementaranalyse zurückstehen, als diese die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff stets gleichzeitig liefert.

Hieran haben wir nun das hinsichtlich der Apparatur bedeutend vereinfachte Messingersche Verfahren von Küster und Stalberg[2] zu schlieſsen. Die Verbrennung des Nitro-β-isodurylsäurenitrils gab ihnen sowohl im Sauerstoffstrome als auch nach dem Mischen mit Kupferoxyd oder Bleichromat für Wasserstoff stets stimmende, für Kohlenstoff aber durchaus unbrauchbare Zahlen, indem von letzterem bis zu $9\,^0/_0$ zu wenig gefunden wurden, und zwar lieferten gerade die am langsamsten ausgeführten Verbrennungen bei weitem die wenigste Kohlensäure. Stimmende Zahlen erhielten sie erst nach Messingers Verfahren, wobei sie jedoch bemerken, daſs der vom Erfinder angegebene Apparat auf der einen Seite nicht allen Anforderungen entspricht, auf der anderen Seite aber auch vereinfacht werden kann. Den zerbrechlichen Aufsatz des Verbrennungskölbchens ersetzen sie durch einen gewöhnlichen Tropftrichter von 50 ccm Inhalt, den Rückfluſskühler durch eine mit Glaswolle gefüllte Röhre. Die Röhre, welche die Gase und Dämpfe aus dem Ver-

[1] *Ann.* 273. 151. — [2] *Ann.* 278. 214.

brennungskölbchen ableitet, wird nämlich während der Operation kaum lauwarm, so dafs Kühlen mit Wasser nicht nötig ist. Wohl aber bemerkt man, dafs, wenn gegen Ende der Operation die Temperatur stark gesteigert wird, feine Nebel nicht nur das Zersetzungskölbchen erfüllen, sondern auch bei einigermafsen lebhaftem Gasstrom den ganzen Apparat durchziehen. Diese Tröpfchen, welche aus den platzenden Flüssigkeitshäutchen (siehe Seite 22) der sehr kleinen aus der Schwefelsäure aufsteigenden Sauerstoffblasen entstehen, können nicht durch Kühlung entfernt werden, wohl aber sehr leicht und vollständig dadurch, dafs man den Gasstrom durch eine etwa 10 cm lange Schicht von Glaswolle filtriert. Sie haben weiter die komplizierte Trockenröhre des Messingerschen Apparates durch ein U-förmiges Chlorcalciumrohr ersetzt, so dafs der Gasstrom chlorcalciumtrocken in den Kaliapparat eintritt, wie er ihn denn auch chlorcalciumtrocken wieder verläfst. Die von ihnen verarbeiteten Substanzen gestatteten auch eine weit gröfsere Beschleunigung der Operation, als angegeben war. Sie leiteten daher die Verbrennungen in der Regel so, dafs sie in etwa 20—30 Minuten beendet waren, und haben auch nicht einmal unbrauchbare Zahlen erhalten, so dafs sie die Methode als bequem, selbst bei den schwer verbrennbarsten Substanzen empfehlen. Sie beendeten das Erhitzen immer erst dann, wenn sich aus der Flüssigkeit, für die 50 ccm reiner Schwefelsäure und 10 g Kaliumpyrochromat angewendet waren, ein hellgrüner pulveriger Niederschlag abzuscheiden begann. Es ist nach ihnen zweckmäfsig, das Zersetzungskölbchen noch ziemlich heifs zu entleeren, weil sich sonst der Niederschlag noch in grofser Menge absetzt und so erhärtet, dafs er sich nur schwer entfernen läfst. Aber selbst diese letzterwähnte Unbequemlichkeit fällt fort, wenn man nach Fritsch arbeitet (siehe Seite 1219).

Bestimmung des Stickstoffs.

A. Qualitativ.

In organischen Verbindungen, die nicht Ammoniumsalze von Säuren oder Nitrate von Basen sein sollen und auch nicht Diazoverbindungen sind, weist man den Stickstoff am einfachsten so nach, dafs man sie mit Natronkalk im Röhrchen erhitzt und auf das Auftreten von Ammoniakdämpfen achtet. Viel empfindlicher ist aber folgende von Lassaigne[1] herrührende Methode.

Man erhitzt nach ihm die fragliche Verbindung mit ein wenig Kalium (an dessen Stelle jetzt meist Natrium genommen wird) in einem Glasröhrchen zum Glühen. Sobald letzteres ziemlich erkaltet ist, läfst man es in einem schief- und vom Körper abgewendet gehaltenen Reagensglas, in dem sich einige Kubikzentimeter Wasser befinden, herabgleiten. (Vorsicht!) Hier zerspringt es. Filtration ergiebt eine klare Flüssigkeit, zu der man eine Lösung von Eisenvitriol in Eisenchlorid und dann Salzsäure giebt. Zeigt sich eine Blaufärbung oder ein blauer Niederschlag, so ist Stickstoff vorhanden. Der blaue Niederschlag rührt natürlich davon her, dafs der Stickstoff mit dem Natrium in Gegenwart von Kohlenstoff zu Cyannatrium zusammentritt, das sich in der alkalischen Lösung mit den Eisensalzen zu Ferrocyannatrium umsetzt, worauf nach

[1] *Ann.* 48. 367.

dem Ansäuern der Lösung das überschüssig vorhandene Eisen mit diesem Berlinerblau liefert. JACOBSEN[1] hat dann darauf aufmerksam gemacht, dafs diese altbewährte Methode manchmal versagt, nämlich dann, wenn organische Körper neben dem Stickstoff Schwefel enthalten.

An Stelle der Cyanverbindung entsteht in diesem Falle die Rhodanverbindung des Alkalimetalles, z. B. bei den Amiden der Sulfosäuren, Sulfoharnstoff u. s. w. Nur in einzelnen Fällen liefern auch derartige Körper beim Erhitzen für sich eine so stickstoffreiche und schwefelarme Kohle, dafs mit dieser der Nachweis gelingt. Doch soll auch hier folgende von ihm angegebene Abänderung zum Ziel führen, die auf teilweiser Überführung des Rhodankaliums durch Eisen in Cyankalium beruht: Ein Körnchen der Substanz wird mit mindestens dem 4—5fachen Volumen Eisenpulver gemischt und dieses Gemisch ganz wie nach LASSAIGNE mit Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser übergossen, die Lösung nach einigen Minuten abfiltriert, mit wenigen Tropfen Salzsäure übersättigt und mit einer verdünnten Eisenvitriol enthaltenden Eisenchloridlösung versetzt. Natürlich soll ein Gemenge des anzuwendenden Eisenpulvers mit einer stickstofffreien organischen Substanz, z. B. Zucker, bei dieser Prüfung keine Blau- oder auch nur Grünfärbung erkennen lassen.

Trotzdem kann nach TÄUBER[2] die JACOBSENsche Methode zu falschen Resultaten führen, weil feinverteiltes Eisen an und für sich ein Stickstoffüberträger ist, und so schon die Luft Veranlassung zur Bildung von Cyankalium giebt. Nur wenn man über das Reaktionsgemisch Wasserstoff leitet, schliefst man nach ihm diese Quelle des Irrtums aus.

Nach GRÄBE[3] gelingt nun in Stickstoff und Schwefel enthaltenden Körpern der Nachweis des ersteren trotz der Anwesenheit von Schwefel auch dann, wenn man, entgegen dem jetzigen Gebrauche, wieder mehr nach LASSAIGNE arbeitet und sehr viel Kalium anwendet. Sein Überschufs vertritt dann wohl die Rolle des Eisens, in der JACOBSENschen Modifikation der Methode. Doch kann man in den Diazoverbindungen den Stickstoff auch so fast nie nachweisen, weil er früher entweicht, als die Einwirkung auf das Alkalimetall stattfindet.

Die GRÄBEsche Methode hat TÄUBER[4] mit der erwähnten Ausnahme stets bewährt gefunden. Er verwendet etwa 0,02 g Substanz und 0,2 g frisch geschnittenes Kalium, erwärmt im Glase erst vorsichtig bis zum Schmelzen des Metalles, und erhitzt etwa 2 Minuten bis zum Glühen, worauf er die Schmelze mit 6—8 ccm Wasser ablöscht.

B. Quantitativ.

Quantitativ bestimmt man den Stickstoff nach DUMAS, nach KJELDAH oder nach WILL-VARRENTRAPP.

Die DUMASsche Methode ermöglicht nach GEHRENBECK mit dem Stickstoff zusammen auch den Wasserstoffgehalt des Analysenmaterials zu bestimmen. Die KJELDAHLsche Methode gestattet nach FRITSCH, mit ihr die Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege zu verbinden. Dadurch kommt man bei

---

[1] *B.* 12. 2317. — [2] *B.* 32. 3150. — [3] *B.* 17. 1178. — [4] *B.* 32. 3154.

den für diese Methode geeigneten stickstoffhaltigen Körpern (siehe weiterhin) zur gleichzeitigen Bestimmung zweier Bestandteile, wird sich also bei vielen von ihnen die Elementaranalyse mit Recht ersparen können. Das geschieht zwar jetzt auch oft genug, indem man sich einfach mit der alleinigen Stickstoffbestimmung begnügt, aber wer will beurteilen, zu wie vielen falschen Schlüssen diese Bequemlichkeit schon Veranlassung gegeben haben mag. Wir finden einen solchen auf Seite 1176 angeführt.

Schon nach L. L'Hôtes[1] vergleichenden Versuchen zwischen der Dumasschen, Kjeldahlschen und Will-Varrentrappschen Methode traten zwischen den Resultaten Differenzen nur auf, wenn bei dem zweiten Verfahren die Schwefelsäure selbst nach $1^1/_2$ tägigem Erhitzen noch gefärbt erschien, was bei richtig gewähltem Oxydationsmittel jetzt aber kaum noch vorkommen kann. Die Differenz soll hier von einer geringen Verflüchtigung von Ammonsulfat während der langen Dauer der Operation herrühren.

a) Methode von Dumas.

Zur Ausführung der Methode von Dumas dient ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, welches weit enger als die für Elementaranalysen bestimmten gewählt wird. Es wird auf einer Seite zugeschmolzen, und an dieses Ende kommt eine Substanz, die beim Erhitzen Kohlensäure ausgiebt. Darauf folgt ein Asbestpfropfen. Auf diesen schüttet man etwas Kupferoxyd, auf welches das gut mit pulverigem Kupferoxyd gemischte Analysenmaterial folgt. Nunmehr füllt man die Röhre soweit mit weiterem Kupferoxyd, dafs davor noch eine blanke Kupferrolle Platz hat, und sorgt schliefslich durch Aufklopfen für einen genügend grofsen Kanal, da sonst die Gase den Inhalt des Rohres vor sich herschieben und die Analyse verderben. Hat man hernach das Rohr durch Erhitzen mit Kohlensäure gefüllt, und verbrennt sodann die Substanz, so erhält man Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff. Von diesen sammelt sich der Stickstoff über vorgelegter Kalilauge an, und wird hier gemessen. Nach Sullivan[2] sollen diesem Stickstoff stets 4—11 % Stickoxyd beigemischt sein.

Bemerkt sei noch, dafs, wenn auch fast stets Kupferoxyd als Oxydationsmittel ausreicht, dennoch auch die Anwendung des wirksameren Bleichromats nötig werden kann. So fanden Möhlau und Fritsche[3] bei der Analyse des Oktomethyltetramidophenylakridins $C_{27}H_{33}N_5$ bei Anwendung von Kupferoxyd stets 1 % zu wenig, während Bleichromat 16,68 % statt 16,39 % Stickstoff lieferte. (Kjeldahl ergab 16,17 %.)

Als Material zum Entwickeln der Kohlensäure im Rohr benutzt Verfasser grobgestofsenen Magnesit, der vorher gründlich im Trockenschrank getrocknet ist. Auch läfst er die durch Erhitzen bewirkte Kohlensäureentwickelung anfangs bei offenem Rohr vor sich gehen, wodurch sich dieses rasch mit ihr füllt. Läfst man die Kohlensäure sich erst entwickeln, nachdem das Rohr mit dem zur Aufnahme des Stickstoffs bestimmten Apparat verbunden ist, so veranlafst der Stofs der die vorgelegte Flüssigkeit passierenden Blasen eine fortdauernde Durchmischung von ihr mit der noch im

[1] *Cr.* 1889. 817. — [2] *B.* 25 R. 804. — [3] *B.* 26. 1042.

Rohr vorhandenen Luft, und das völlige Verdrängen der letzteren erfordert weit längere Zeit.

Nach ILINSKI[1] ist auch Mangankarbonat sehr für diese Kohlensäureentwickelung geeignet. Es ist kaum hygroskopisch, liefert einen sehr regelmäfsigen Gasstrom, und die fortschreitende Zersetzung läfst sich an der allmählichen Braunfärbung des Materials erkennen.

Wenn stickstoffhaltige Körper so empfindlich sind, dafs sie schon durch schwach erwärmte Kohlensäure zersetzt oder in beträchtlicher Weise verflüchtigt werden, kann man die Kohlensäure nicht aus Magnesit u. s. w. entwickeln, sondern entnimmt sie einem Kohlensäureapparate und leitet das Gas in raschem Strome, aber nicht zu lange Zeit, durch die hinten zu einer Kapillare ausgezogene Verbrennungsröhre. FISCHER[2] mischte z. B. phenylkarbazinsaures Phenylhydrazin sorgfältig in einem feinen Glasröhrchen mit gepulvertem Kupferoxyd, worauf letzteres mit Kupferoxyd vollständig gefüllt und in die wie gewöhnlich beschickte Röhre eingeführt wurde. Nachdem die Luft durch einen raschen kalten Kohlensäurestrom, dessen luftfreie Darstellung wir Seite 1212 finden werden, verdrängt war, wurde die am hinteren Ende der Röhre befindliche Kapillare abgeschmolzen, während das vordere Gasleitungsrohr unter Quecksilber tauchte, dann durch vorsichtiges Aufklopfen die in dem engen Röhrchen befindliche Substanz in die Verbrennungsröhre gebracht und nun wie gewöhnlich verbrannt.

Schwer verbrennlichen Substanzen mischt man aufser Kupferoxyd ein wenig Quecksilberoxyd bei, natürlich nicht mehr, als dafs man sicher sein kann, dafs der später frei werdende Sauerstoff auch vollständig von der Kupferspirale absorbiert wird.

Manche Substanzen können auch eine ganz besondere Behandlung erfordern. So bestimmte DUDEN den Stickstoffgehalt des Dinitromethans, welches sich schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten zersetzt, weshalb eine Elementaranalyse überhaupt unausführbar ist, so, dafs er es in stark abgekühltem Zustande rasch abwog und sofort mit wenig Äther verdünnte. Diese Lösung wurde hierauf ins Verbrennungsrohr gebracht, und schliefslich ergaben sich 25,63 statt 26,98 $^0/_0$ Stickstoff.

Das Kupferoxyd für diese Analyse wird man ebenso wie das für die Elementaranalyse behandeln, nur braucht man hier seine hygroskopischen Eigenschaften nicht zu berücksichtigen.

Dagegen kommt man zu den hier benötigten Kupferrollen weit bequemer als zu den bei der Elementaranalyse gebrauchten. Man verfährt zu ihrer Herrichtung nämlich so, dafs man die Rolle im Gasgebläse stark glüht, worauf man sie sofort in ein Reaglensglas giebt, in dem sich einige Tropfen angewärmter Alkohol befinden. Diese verdampfen sofort, und ihr Dampf reduziert augenblicklich die Rolle, die man vor der Wiederoxydation durch baldiges Aufsetzen eines gut passenden Korkes bewahrt.

Kaum mehr als einmal ist festgestellt, dafs Kupferrollen nicht alle Stickstoffsauerstoffverbindungen in der für diese Analyse ausreichenden Weise reduzieren. So beobachtete DENINGER[3] bei der Analyse des o-Oxydiphenyl-

---

[1] *B.* 17. 1178. — [2] *Ann.* 190. 124. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 50. 90.

amins und seiner Derivate das Auftreten von Stickoxyd trotz der Rolle. Um zu wirksamerem Kupfer zu kommen, mischte er deshalb die vorderste Schicht Kupferoxyd mit Zucker, und erzeugte so im Rohre ein weit feiner verteiltes Kupfer, das auch wirklich hernach das Auftreten des Stickoxyds vollständig verhinderte.

Die Kalilauge, über welcher man den Stickstoff auffangen will, mufs sehr stark sein, wenn sie die Kohlensäure fast augenblicklich absorbieren soll. Man hat sie sich deshalb durch Auflösen von einem Teil festem Ätzkali in zwei Teilen Wasser herzustellen. Natronlauge ist in diesem Falle ganz unbrauchbar.

Was die Apparate anbetrifft, in denen man den Stickstoff auffangen soll, so sind sehr zahlreiche Vorschläge in der Beziehung gemacht worden. Das bis zum Jahre 1883 darüber Erschienene hat Ilinski[1] zusammengestellt. Auch Verfasser hat sich viel mit dem Gegenstand beschäftigt, und ist vor 8 Jahren bei dem folgenden Stickstoffsammler[2] stehen geblieben. Ihn hat inzwischen auch eine Anzahl anderer Chemiker benutzt, ohne dafs sich seither weitere Abänderungen als wünschenswert erwiesen haben.

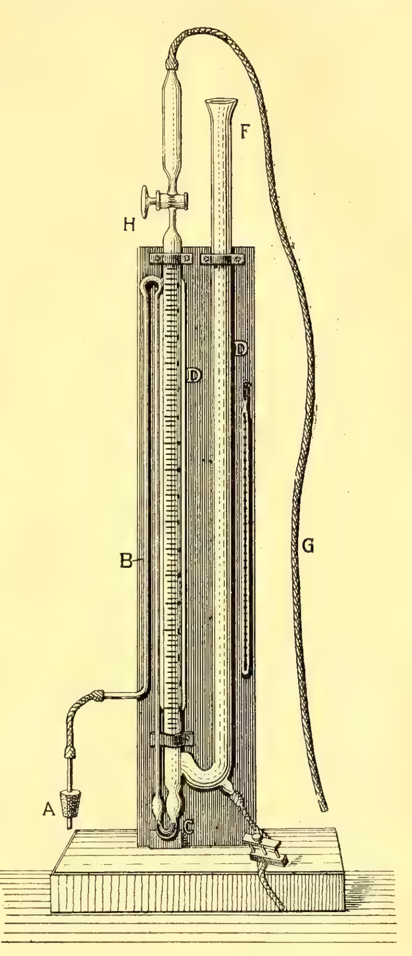


Fig. 122. Stickstoffsammler nach Lassar-Cohn.

Bei diesem Sammler gelangt das im Verbrennungsrohr entwickelte Gas vermittelst des Röhrchens *A* in das Rohr *B* von der aus der Abbildung ersichtlichen Form. Es ist, damit es einerseits recht haltbar, andererseits recht eng ausfällt, aus Barometerrohr gebogen und macht das Zurücksteigen der Kalilauge nach dem Verbrennungsrohr durch seine Form schwierig an sich, und dasselbe wird dadurch geradezu unmöglich, dafs sich bei *C*, wo das Barometerrohr in das weitere Rohr *D* übergeht, eine allerdings recht kleine Ausbauchung befindet, in die zum Absperren der Kalilauge von dem die Kohlensäure liefernden Verbrennungsrohr ein **wenig** Quecksilber gebracht wird. Wenn man diesen oder ähnliche Apparate mit dem Munde anbläst, überzeugt man sich leicht, welch bedeutenden Druck schon sehr wenig Quecksilber ausübt. Deshalb nehme man in Rücksicht auf die Haltbarkeit des

[1] *B.* 17. 1347.
[2] Zuerst mitgeteilt in der *Festschrift für Jaffe.* Braunschweig 1901.

Verbrennungsrohres zur Trennung der Kalilauge vom Kohlensäurestrom nicht mehr Quecksilber, als unbedingt nötig ist.

Das Rohr *D*, welches zum Messen des Stickstoffs dient, ist in zehntel Kubikzentimeter geteilt und trägt oben einen Hahn *H*. Hinter diesem Hahn erweitert es sich nochmals auf eine kurze Strecke zu seinem früheren Volumen, um dann in einer Schlauchspitze zu endigen. An diese ist der Schlauch *G* befestigt.

Der zweite Schenkel des Rohres *D* endigt in einer trichterförmigen Erweiterung bei *F*. An ihm ist unten ein Glasrohr angeblasen, welches einen mit Quetschhahn versehenen Schlauch trägt.

Durch die trichterförmige Erweiterung bei *F* wird Kalilauge eingegossen, bis bei geöffnetem Hahn *H* beide Schenkel des Rohres *D* zu etwa drei Viertel gefüllt sind. Das Quecksilber bei *C* hindert das übermäfsige Aufsteigen der Kalilauge im Rohre *B*, indem es von der Lauge in die Höhe gedrückt wird und bei der engen Beschaffenheit des Rohres etwa in der halben Höhe desselben auf ihr stehen bleibt.

Man thut also gut, den Kohlensäurestrom zur Austreibung der Luft sich eine Zeit lang bei offenem Rohre entwickeln zu lassen. Ist nach kurzer Zeit dann ziemlich alle Luft aus dem Verbrennungsrohr entfernt, so verbindet man den Sammler mit ihm und saugt vermittelst des Schlauches *G* die Kalilauge bis über den Hahn *H*. Hierbei ist man durch die jenseits desselben befindliche Erweiterung vor dem Hineinsaugen bis in den Mund geschützt. Unter dem Hahn sammeln sich sodann die noch etwa kommenden Luftblasen, die man durch erneutes Öffnen des Hahnes und Saugen von Zeit zu Zeit entfernt. Kommt schliefslich reine Kohlensäure, so führt man die Stickstoffbestimmung in der gewöhnlichen Art zu Ende.

Nach ihrer Beendigung nimmt man den Apparat vom Verbrennungsrohr ab und füllt im offenen Schenkel *D* die Kalilauge so ziemlich auf die gleiche Höhe wie im geschlossenen auf. Zum Ablesen der Stickstoffmenge, nachdem sie Zimmertemperatur angenommen hat, stellt man schliefslich in beiden Schenkeln die Kalilauge gleich hoch ein, damit das Gas unter dem herrschenden Barometerdrucke steht. Ein am Stativ befestigtes Thermometer giebt die Zimmertemperatur an.

Nach dem Ablesen läfst man die Kalilauge durch den unteren mittels eines Quetschhahnes verschliefsbaren Schlauch ablaufen. Er ist aus schwarzem Gummi und braucht jahrelang nicht erneuert zu werden. Die geringe Menge Kalilauge, die, wie man sehen wird, schliefslich über dem Quecksilber sowohl im Barometerrohr als unterhalb des Auslaufs stehen bleibt und daher nicht mit entleert wird, kann unbedenklich im Apparate bleiben, sie stört die folgende Bestimmung in keiner Weise. Es ist nicht angänglich, am unteren Ende des Apparates zum Ablassen der Kalilauge einen Glashahn zu verwenden, weil er durch die dauernde Berührung mit der Kalilauge bald angegriffen, durch das sich bildende Wasserglas verkleben und nicht mehr zu öffnen sein würde.

Damit sich dieser bedrohliche Übelstand nicht am oberen Hahne *H* geltend macht, wird sein Kegel j e d e s m a l nach beendigter Analyse ein wenig herausgezogen, wobei er durch ein Gummiband am Herausfallen gehindert wird. Den ursprünglich mit Vaselin geschmierten Hahn hernach von neuem zu schmieren ist nicht nötig. Die ihm von der letzten Benutzung anhaftende, allmählich in Kaliumkarbonatlösung übergehende ursprüngliche Kalilauge ersetzt das Schmiermittel völlig, wie die Praxis ergeben hat.

Der Glasapparat ist auf einem Gestell in richtiger Höhe zum Verbrennungsofen befestigt. Es besteht aus einem Eichenbrett von 30 cm Länge, 20 cm Breite und 5 cm Dicke. Senkrecht zu ihm steht ein zweites Brett von 83 cm Höhe, 12 cm Breite und 2 cm Stärke. In diesem befindet sich hinter dem geteilten Stück des Rohres *D* ein Ausschnitt, welcher das Ablesen der Skala im durchfallenden Lichte gestattet.

Für Sammler, die das gleich hohe Einstellen der Kalilauge innerhalb des den Stickstoff enthaltenden Rohres und aufserhalb desselben nicht gestatten, weist Gräbe[1] darauf hin, dafs, wenn man das Volumen des Stickstoffs über Kalilauge von 30—33 % abliest, die Millimeter dem nicht auf 0° reduzierten Barometerstand entsprechen. Die für gewöhnlich zur Berechnung benutzten Tafeln, welche das Gewicht von 1 ccm Stickgas für verschiedene Temperaturen und Drucke angeben, lassen sich ohne merklichen Fehler direkt für den über Kalilauge gemessenen Stickstoff benutzen, wenn man den bei derselben Temperatur abgelesenen Barometerstand nicht auf 0° reduziert. Streng genommen, müfste man bei Anwendung jener Tafeln den Barometerstand auf 0° reduzieren und zu demselben die Differenz zwischen der Tension des Wasserdampfes und derjenigen der Kalilauge hinzufügen. Diese beiden Werte kompensieren sich aber fast vollkommen, so dafs die Differenz zwischen dem Werte, der abzuziehen, und dem, der zu zuaddieren ist, weniger als 1 mm beträgt, und daher vernachlässigt werden kann.

Ist man nicht im Besitze einer Tabelle, aus der man das Gewicht des bei der Analyse gefundenen Stickstoffvolumens direkt ablesen kann, so berechnet man das Gewicht nach der Formel

$$G = \frac{V(h - w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)} \times 0{,}0012562\,.$$

In ihr bedeutet V das beobachtete Volumen in Kubikzentimetern, h die Barometerhöhe und w die Spannung des Wasserdampfes bezw. der Kalilauge bei der Temperatur t. Die Tabelle für die Spannung der Kalilauge lassen wir hier folgen. Die Zahl 0,0012562 ist das Gewicht in Grammen von 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Barometerhöhe.

Spannung der Kalilauge nach Errera.

Temperatur	40 KOH 100 Wasser mm	49 KOH 100 Wasser mm	Temperatur	40 KOH 100 Wasser mm	49 KOH 100 Wasser mm
10,00	6,50	5,62	17,00	10,26	8,88
11,00	6,95	6,01	18,00	10,93	9,47
12,10	7,47	6,46	19,00	11,65	10,09
13,00	7,93	6,86	20,00	12,40	10,75
13,95	8,44	7,30	21,00	13,20	11,44
15,15	9,11	7,88	21,82	13,88	12,04
16,00	9,62	8,33			

[1] *Ann.* 276, 9,

α) Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff.

Nach GEHRENBECK[1] verfährt man dazu so, dafs man die Analyse in einem beiderseits offenen Verbrennungsrohr ausführt, welches auf die gewöhnliche Art und Weise beschickt wird. Auf innige Mischung der Substanz mit fein gepulvertem Kupferoxyd oder Bleichromat ist besonders Rücksicht zu nehmen. Hinten wird das Rohr mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen ein Zweiwegehahn geht; der eine Schenkel desselben wird mit einem Trockenapparat für Sauerstoff und Luft verbunden, wie er für die Elementaranalyse Anwendung findet, der andere mit dem Trockenapparat des Kohlensäureentwicklers. Als letzterer kann jeder Apparat dienen, der luftfreie Kohlensäure liefert, z. B. ein Glasrohr mit Natriumbikarbonat, welches in einem eisernen Rohre beweglich liegt.

Am anderen Ende des Verbrennungsrohres wird das gewogene Chlorcalciumrohr befestigt, hieran der Apparat, um den Stickstoff aufzufangen. Damit von diesem Apparate aus keine Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr zurücktritt, schaltet man zwischen beide noch ein nicht gewogenes Chlorcalciumrohr ein.

Zur Ausführung der Analyse wird der Apparat mit Kohlensäure gefüllt, wozu ca. $^3/_4$—1 Stunde Zeit erforderlich ist, sodann wird die Stickstoffbestimmung wie gewöhnlich ausgeführt. Vermehrt sich das Stickstoffvolumen nicht mehr, so nimmt man den Stickstoffsammler ab, stellt den Zweiwegehahn um und leitet erst Sauerstoff, sodann Luft durch den Apparat, wie bei der Elementaranalyse, worauf man das Chlorcalciumrohr zurückwägt. Die Analyse erfordert einen Zeitaufwand von 2—$2^1/_2$ Stunde, und die Beleganalysen weisen sehr brauchbare Zahlen auf. Die Methode ist auch von KEHRMANN und MESSINGER[2] sehr empfohlen worden. Sie entwickelten die Kohlensäure aus einem KIPPschen Apparat und schalteten hinter die Schwefelsäuretrocknung noch eine Röhre mit geschmolzenem und grob zerstossenem Kaliumkarbonat ein, um ein Übergehen von Salzsäuredämpfen in das Verbrennungsrohr, welches das Gewicht des Chlorcalciumrohres erhöht hätte, unmöglich zu machen. Die zur Füllung des KIPPschen Apparates dienende Salzsäure war durch Auskochen und der Marmor durch Evakuieren möglichst von Luft befreit. Schon HUFSCHMIDT[3] hat konstatiert, dafs dadurch der Luftfehler auf ein Minimum reduziert wird. Er verfuhr bei seinen Analysen sogar so, dafs er kochende Salzsäure in einem geeigneten Apparat auf Marmor wirken liefs, nachdem sich ergeben hatte, dafs hierbei 3 Liter Kohlensäure nur 0,2 ccm von Kalilauge nicht absorbierbares Gas enthielten. BERNTHSEN[4] hatte bereits 3 Jahre früher Marmor so von Luft zu befreien empfohlen, dafs man ihn in einer dickwandigen Flasche mit Wasser übergiefst, und nunmehr diese evakuiert, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Der Erfolg läfst auch bei diesem Verfahren nach ihm nichts zu wünschen übrig.

b) Methode von Kjeldahl.

Die Methode, auf nassem Wege den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, verdanken wir KJELDAHL.[5] Das Prinzip der Methode ist, die betreffende

[1] *B.* 22. 1695. — [2] *B.* 24. 2172. — [3] *B.* 18. 1441 (1885). — [4] *Z. A.* 21. 63.
[5] *Z. A.* 1883. 366.

Substanz einige Zeit hindurch mit einer reichlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure bis auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Temperatur zu erhitzen, und zwar unter Zugabe die Oxydation beschleunigender Mittel, das nunmehr vorhandene Ammoniak abzudestillieren und titrimetrisch zu bestimmen.

Über die zuzusetzenden Mittel herrscht noch keine allgemeine Übereinstimmung; das ursprünglich verwendete Kaliumpermanganat ist vom Kupfersulfat und Quecksilber[1] abgelöst worden u. s. w. Hernach hat GUNNING[2] das Kaliumsulfat vorgeschlagen, dessen Verwendung, sowie die des Quecksilberoxyds (siehe hierüber Ausführliches weiterhin) als sehr bequem und wirksam gelobt[3] werden. Diese letzteren Verfahren sollen deswegen hier speziell wiedergegeben werden. GUNNING verwendet ein Gemenge, welches er durch Zusammenschmelzen von 1 Teil K_2SO_4 mit 2 Teilen gewöhnlicher Schwefelsäure erhält. Die Masse ist bei Zimmertemperatur halb fest, schmilzt aber leicht und kann aus erwärmten Gefäfsen bequem ausgegossen werden. 500—1000 mg des zu untersuchenden Stoffs werden in einem Kolben von ungefähr 300 ccm Inhalt — in gröfseren Kolben kann man aber leicht viel gröfsere Mengen organischer Stoffe, z. B. 100 g Fleisch u. s. w. zersetzen — mit rundem Boden, kurzem Hals und möglichst kreisrunder Öffnung mit 20—30 ccm des Gemenges auf einem BUNSENschen Gasbrenner erhitzt. Flüssigkeiten werden vorher, nötigenfalls unter Zugabe von etwas Säure, im Kolben zur beginnenden Trockne gebracht.

Zuerst entsteht ein starkes Aufschäumen, während Säure mit viel Wasser, später stärkere Säure entweicht. Benutzt man aber nach ARNOLD und WEDEMEYER[4] eine Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Kaliumsulfat, so bleibt das starke Schäumen aus. Dieser Verlust an Säure und die damit verbundene Konzentrierung der Säure im Kolben darf natürlich nicht zu weit gehen. Man hat aber die Regulierung vollkommen in seiner Gewalt, denn die Säuredämpfe werden, wenn dem Kolben ein genau anschliefsender Trichter aufgesetzt und dessen Mündung mit einem Uhrglase verschlossen wird, beinahe vollkommen kondensiert und fliefsen zurück.

Sobald der Schaum sich zu legen anfängt, kann der Apparat sich selbst überlassen werden, und wenn man die Flamme so reguliert, dafs die verdampfende Säure regelmäfsig an den Wänden zurückfliefst und die daran haftenden kohligen Stoffe herunterführt, so wird das Ziel in kurzer Frist erreicht. Man erhält, wofern keine färbenden Metalloxyde zugegen sind, ein weifses Produkt, das nach dem Erkalten gelöst und weiter verarbeitet wird. Die für die Zersetzung erforderliche Zeit ist nicht immer die gleiche. Oft genügt eine halbe Stunde, bisweilen weniger; mehr als $1^1/_2$—2 Stunden nimmt die Zersetzung mit dem Säuregemenge aber niemals in Anspruch. Die Beleganalysen weisen vorzüglich stimmende Zahlen auf.

KRÜGER[5] hat sehr Ausführliches über die Verwendung des Kaliumpyrochromats als Oxydationsmittel für diese Stickstoffbestimmung mitgeteilt. Die weitere Ausarbeitung der Methode hat FRITSCH zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs geführt (siehe Seite 1218).

---

[1] Vergleiche *P. Ar.* 46. 581. — [2] *Z. A.* 1889. 189.
[3] *B.* 28 R. 937. — [4] *P. Ar.* 52. 590.
[5] *B.* 27. 609.

DAFERT,[1] welcher sich sehr ausführlich mit der Verwendbarkeit der KJELDAHLschen Methode beschäftigt hat, kommt zu dem Schlusse, dafs sich die stickstoffhaltigen Körper in zwei Klassen teilen lassen, nämlich:

1. in solche, die ohne Vorbereitung nach der Methode untersucht werden können;
2. in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen.

Zu den direkt dem KJELDAHLschen Prozefs zugänglichen Körpern gehören nach ihm: alle Amide und Ammoniumbasen, die Pyridin- und Chinolinkörper, die Alkaloide, die Bitterstoffe, die Eiweifskörper und verwandte Substanzen. Höchstwahrscheinlich gehören auch die Indolabkömmlinge hierher u. s. w.

Zur zweiten Gruppe gehören, allerdings mit einzelnen Ausnahmen, alle Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Amidoazokörper, die Verbindungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, die Hydrazine und wahrscheinlich auch die Cyanverbindungen. So geben nach THIELE[2] Amidoguanidinderivate nach KJELDAHL nur einen Teil ihres Stickstoffs her, speziell die Amidotetrazotsäure $H_2N—C\begin{cases} {}^{\nearrow}N—N \\ \qquad\quad | \\ {}_{\searrow}NH—N \end{cases}$ nur etwa den fünften Teil.

Nach DELÉPINE[3] eignet sich die KJELDAHLsche Methode auch nicht für Chloroplatinate. So erhielt er bei denen des Ammoniaks und Trimethylamins viel zu niedrige Zahlen. Dieses rührt nach ihm daher, dafs aus dem Platinchlorid Chlor frei wird, welches aus der Base Stickstoff in Freiheit setzt.

$$(NH_4)_2PtCl_6 + Cl_6 = PtCl_4 + 8\,HCl + N_2\,.$$

Für Nitrokörper empfiehlt DAFERT folgende von ihm als die rationellste ermittelte Vorbehandlung:

Man löst die zu analysierende Verbindung in 10 ccm Alkohol (oder, wenn sie sehr widerstandsfähig ist, unmittelbar in gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure), versetzt mit Zinkstaub und erwärmt unter Hinzufügen von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum völligen Verjagen des Alkohols. Ist dieses erfolgt, so fügt man 10 ccm des von KREUSLER empfohlenen Säuregemisches aus 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Phosphorsäureanhydrid und ein wenig Quecksilber zu und arbeitet wie bei gewöhnlichen Körpern. Auf gleiche oder ähnliche Weise behandelt, lieferten auch die von DAFERT untersuchten Nitrosokörper und ebenso eine Azoxyverbindung ganz gute Resultate.

Nach CHENEL[4] soll man Nitroverbindungen, um in ihnen nach der KJELDAHLschen Methode den Stickstoff bestimmen zu können, mit Jod und Phosphor reduzieren. Er verfuhr z. B. so mit dem Nitronaphtalin, das auf diese Art zu Naphtylamin reduziert sehr genaue Resultate gab.

Wie WERHAHN[5] mitgeteilt hat, läfst sich sogar die Bestimmung des Stickstoffgehalts der Schiefsbaumwolle mit gröfster Genauigkeit nach KJELDAHL ausführen. Dazu werden etwa 0,5 g Nitrocellulose im Kölbchen mit 15 ccm einer 6 % Phenol enthaltenden reinen konzentrierten Schwefelsäure übergossen, welches Mittel JODLBAUER[6] empfohlen hat. Das Kölbchen

[1] *Z. A.* 27. 224 (1888). — [2] *Ann.* 270. 56. — [3] *Cr.* 120. 152.
[4] *B. Par.* 3. 7. 324. — [5] *Ch. Z.* 16. 1278. — [6] *B.* 27. 1633.

wird wiederholt geschwenkt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Ist diese erreicht, so werden 5 g reines krystallisiertes Natriumhyposulfit zugefügt, und auch jetzt wird das Kölbchen bis nach Beendigung der eintretenden Reaktion geschwenkt, um ein Übersteigen des stark schäumenden Gemisches zu verhüten. Nunmehr werden 0,5 g metallisches Quecksilber und weitere 15 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure eingegossen, worauf bis zur Vollendung der Umsetzung erhitzt wird.

Danach ist wohl anzunehmen, dafs sich der Stickstoff aller Nitroverbindungen bei entsprechender Vorbehandlung nach der KJELDAHLschen Methode bestimmen läfst.

Mit **Quecksilberoxyd**[1] arbeitet Verfasser folgender Art:

In einen Kolben aus Jenenser Glas, der etwa 150 ccm fafst und einen recht langen Hals hat, bringt man die Substanz, deren Stickstoffgehalt bis

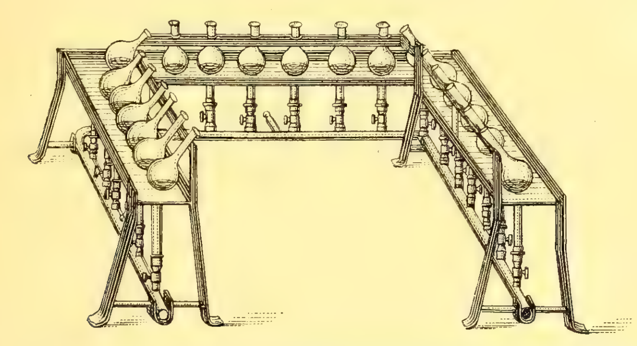


Fig. 123. TAYLOR-Ofen für Stickstoffbestimmungen nach KJELDAHL.

zu 0,03 g betrage. Festes Analysenmaterial schüttet man hinein, flüssiges läfst man aus der Pipette direkt hineinlaufen. Dazu giebt man 7—8 ccm einer Schwefelsäure von 15 $^0/_0$ SO_3-Gehalt, die man zur Ausschliefsung jeder Gefahr für den Mund des Experimentierenden nicht mit der Pipette aufsaugt, sondern in einem kleinen Mefscylinder abmifst, und fügt dann noch 0,4 g Quecksilberoxyd zu. Das beim Anwärmen eintretende Schäumen legt sich bald, worauf bis zum Wasserhellwerden der Flüssigkeit stark erhitzt wird. Wegen der namentlich anfangs infolge der Reduktion von SO_3 durch die organische Substanz entweichenden schwefligen Säure mufs man unter einem Abzuge arbeiten.

Die Verarbeitung flüssiger Substanzen findet ganz in derselben Art statt. Giebt man z. B. 10 ccm Harn in den Kolben, hernach die Schwefelsäure, wobei natürlich starke Erwärmung eintritt, und fügt dann Quecksilberoxyd zu, so entweicht beim Erhitzen so viel verdünnte Säure, dafs das Zurückbleibende in Gegenwart des Quecksilberoxyds die organische Substanz völlig zerstört, und zugleich allen Stickstoff in Ammoniak überführt.

Das Erhitzen kann auf dem Sandbade, auf dem Drahtnetz, auch auf kleiner freier Flamme erfolgen. Hat man viele KJELDAHL-Bestimmungen

[1] Nach WILFARTH *C.* 1885. 113.

nebeneinander zu machen, so bedient man sich etwa des umstehend abgebildeten Ofens nach TAYLOR von besonderer Form.

Die bei Verwendung von Quecksilberoxyd als Oxydationsmittel erhaltene Flüssigkeit füllt man in einen Rundkolben von etwa $^3/_4$ Liter Inhalt über, wobei man durch reichliches Nachspülen mit Wasser für quantitatives Arbeiten sorgt. Zu der Lösung giebt man 80 ccm einer 25prozentigen Natronlauge mit der Vorsicht, dafs man anfangs nur so viel zusetzt, dafs die sehr warm werdende Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Nachdem sie unter der Wasserleitung abgekühlt worden ist, fügt man erst den Rest der Lauge zu, weil jetzt die Gefahr des Entweichens von Ammoniak aus der alkalischen Lösung keine grofse ist. Immerhin arbeitet man rasch. Wie man bei schief liegendem Kolben verfahren kann, siehe Seite 1220.

Hat man mit der GUNNINGschen Lösung gearbeitet, so verfährt man in gleicher Weise, nur braucht man mehr Natronlauge.

Nachdem man noch 1—2 g **Zinkstaub** in den Kolben gegeben, die das Stofsen der alkalischen Flüssigkeit während des Kochens völlig aufheben, treibt man nunmehr das Ammoniak über, was man, indem man 30—40 Minuten[1] auf freier Flamme kräftig kochen läfst, sicher quantitativ erreicht, ohne dafs die Flüssigkeit im Kolben übermäfsig dick wird, wenn man den in Figur 124 abgebildeten Apparat dem Destillationskolben aufsetzt, der nach

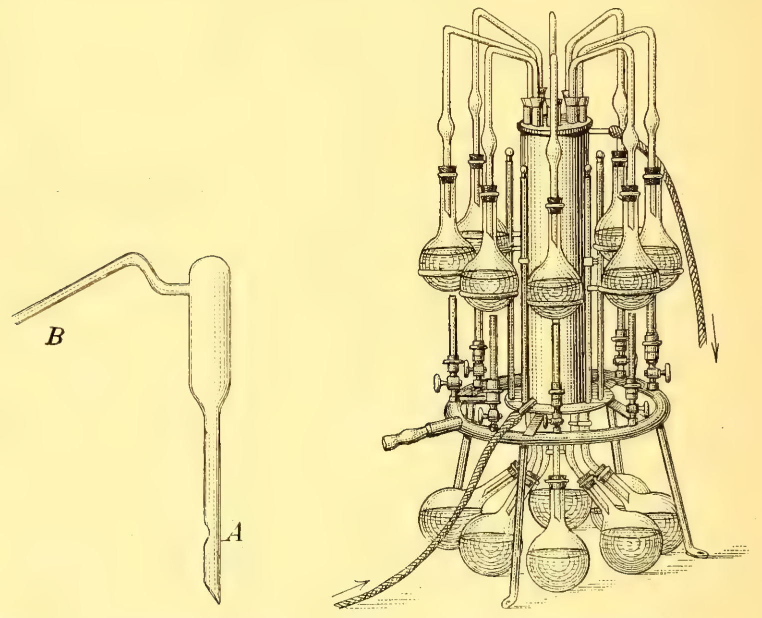


Fig. 124. Destillationsaufsatz für Ammoniakbestimmungen.

Fig. 125. Massenkühler.

Art eines Rückflufskühlers wirkt, und durch den auch das Überspritzen alkalischer Flüssigkeit in die Vorlage völlig unmöglich wird. Die Länge dieses

[1] P. Ar. 52. 591.

Aufsatzes beträgt ca. 25 cm, sein Durchmesser im weiten Teil 3,2 cm. *A* geht durch den Stopfen des Destillationskolbens, während *B* zum Kühler führt. Die untere seitliche Öffnung bei *A* (siehe Seite 21) zeigt sich hierbei von ganz besonderer Wirksamkeit. Ohne dieselbe werden die zurücklaufenden Tropfen, welche den Gasen den Durchgang verwehren, durch die ganze Länge des Aufsatzes fortwährend hin- und hergeschleudert, während nach ihrer Anbringung dieses sofort aufhört, und eine kleine Flüssigkeitssäule, von der die Tropfen abfallen, dauernd das direkte Hinaufspritzen unmöglich macht. Der Zinkstaub kann hier nicht durch Stückchen granulierten Zinks[1] vertreten werden, denn wenn auch diese das Stoſsen der siedenden alkalischen Flüssigkeit fast ebensogut beseitigen, so sind sie doch nicht im stande, jene geringen Mengen Stickstoff, welche das Quecksilber in Form amidartiger Bindung festhält, von ihm zu trennen, während diese in Gegenwart von Zinkstaub als Ammoniak mit übergetrieben werden. Wendet man daher keinen Zinkstaub an, so ist die Zugabe von Schwefelkaliumlösung nach dem Zusatz der Natronlauge unerläſslich, weil sie erst das Ammoniak der amidartigen Quecksilberverbindung in Freiheit setzen und mit übertreibbar machen muſs.

Hat man zahlreiche Stickstoffbestimmungen nebeneinander auszuführen, so wird man die Destillation in einem Massenkühler etwa von vorstehend abgebildeter platzsparender Form (Figur 125), wie ihn Taylor empfohlen hat, und Kähler und Martini, Berlin, liefern, ausführen.

Das Ammoniak fängt man in einer Flasche auf, welche man auch, wie wir es auf Seite 1220 sehen, verschlieſsen kann, und die man mit Wasser beschickt, dem man etwas mehr, als dem zu erwartenden Ammoniak entspricht, an $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, also zwischen 25 und 50 ccm, zufügt.

Nach Hopkins[2] sollen Ammoniakverluste sogar dadurch vorkommen können, daſs, selbst wenn das Ende des Kühlrohres in die vorgelegte Säure taucht, über dem Kühlerende sich nicht die zur Ammoniakbindung nötige Menge Säure befindet. Man wird dieser Beobachtung zufolge das vorgelegte Säuregefäſs öfters umschütteln müssen. Jeder Kubikzentimeter der angewandten $^1/_{10}$ Normalsäure zeigt also 0,0014 g Stickstoff an. Die überschüssig vorgelegte Menge titriert man mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zurück.

Als Indikator verwende man Mayssche[3] Lackmuslösung, die man folgender Art erhält: 100 g Lackmus werden ohne vorheriges Pulvern mit 700 ccm Wasser zum Kochen erhitzt, und dieses wird alsdann abgegossen. Der Rückstand wird nochmals mit 300 ccm Wasser aufgekocht. Die vereinigten Auszüge läſst man 1—2 Tage absitzen, säuert deren Filtrat eben mit Salzsäure an und dialysiert so lange, bis im Wasser keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist, was man bei öfterem Wasserwechsel im Laufe von 8 Tagen erreicht. Die Lösung bewahrt man in einer mit einem Wattebausch verschlossenen Flasche auf. Sie setzt im Laufe von Monaten immer wieder feste Substanzen ab, von denen sie abfiltriert wird, bleibt aber jahrelang gegen Säuren und Alkalien äuſserst empfindlich.

Da die zur Verwendung kommenden Reagentien Schwefelsäure, Natronlauge u. s. w, nicht ganz frei von Stickstoff sind, bestimmt man diesen Gehalt ein für allemal und zieht ihn von den erhaltenen Resultaten ab. Zu

[1] *P. Ar.* 52. 591. — [2] *Am. Ch.* 20. 951. — [3] *Z. A.* 25. 402.

diesem Zwecke bereitet man eine für eine grofse Zahl von Analysen ausreichende Menge von Reagentien auf einmal und führt mit ihnen unter Anwendung einer stickstofffreien Substanz, z. B. Zucker, eine Bestimmung nach Kjeldahl aus, die ihren Gesamtgehalt an Stickstoff ergiebt.

α) Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff.

Fritsch[1] hat ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff angegeben. Sie beruht auf einer Kombination der Messingerschen Kohlenstoff- mit der Kjeldahlschen Ssickstoffbestimmung. Hinsichtlich der Brauchbarkeit seiner Methode äufsert er sich dahin, dafs das Verfahren der Oxydation mit Kaliumpyrochromat, das auch er an Stelle der von Messinger empfohlenen Chromsäure anwendet, zur Bestimmung des Kohlenstoffs nach seinen bisherigen Erfahrungen für alle organischen Substanzen in Anwendung kommen kann. Doch dürfte dasselbe zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff nur dann brauchbar sein, wenn solche Stoffe zur Analyse vorliegen, welche, wie schon Dafert gefunden hat (siehe Seite 1214), der Kjeldahlschen Methode direkt zugängig sind.

Die Kohlenstoffbestimmung führt er mit der von Küster und Stallberg vereinfachten Apparatur aus. Sie hat bei ihm folgende Gestalt angenommen.

Vor der Vornahme der Wägungen wird das bereits im Sauerstoffstrom ausgeglühte Verbrennungsrohr angeheizt. Feste Stoffe werden in der Weise abgewogen, dafs man die Substanz in ein etwa 20 cm langes und 1 cm weites, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr einfüllt, wägt, dann das Rohr wagerecht in das Kölbchen bis etwa zur Mitte der Kugel einführt, das Kölbchen nunmehr senkrecht stellt, durch Klopfen an dem Rohr das Hinabgleiten der Substanz bewirkt, und endlich das Rohr zurückwägt. Flüssige nicht leichtflüchtige Stoffe werden wohl am besten in etwa 2 cm lange und 1 cm weite Glasröhrchen eingewogen, welche man vorsichtig in das Kölbchen hinabgleiten läfst.

Zu der im Kölbchen befindlichen Substanz giefst man durch einen Trichter mit genügend langem Ansatzrohr 20 ccm konzentrierte kohlenstofffreie (siehe Seite 1204) Schwefelsäure mit der Vorsicht, dafs das Rohr ganz wenig in die Kugel hineinragt, dafs Spritzen möglichst vermieden wird und dafs beim Herausnehmen des Trichters die Wandungen des Kölbchenhalses nicht mit Schwefelsäure benetzt werden.

Nunmehr wird das für Zuleitung der Luft bestimmte Rohr eingesetzt und an seinen Stutzen mit Hilfe eines glatten Gummischlauches das Rohr, welches das feingepulverte Kaliumpyrochromat enthält, angefügt. Die Menge desselben ist nach Krüger,[2] der unter gleichzeitiger Oxydation des Kohlenstoffs die Methode der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten ebenfalls sehr genau erforscht hat, so zu bemessen, dafs etwa 0,5 g mehr abgewogen werden als zur vollständigen Oxydation sich berechnen. Fritsch hat für 0,2—0,3 g Substanz stets 5 g Pyrochromat angewendet. Dasselbe war durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, worauf es sich als chlorfrei erwies.

---

[1] *Ann.* 294. 79. — [2] *B.* 27. 609.

Das in erwähnter Weise beschickte Kölbchen wird sodann mittels Klammer an einem Stativ befestigt und durch einen Gummischlauch mit dem U-Rohr, welches die mit Schwefelsäure getränkte Glaswolle enthält, verbunden. Schliefslich wird der Kaliapparat an das Chlorcalciumrohr angesetzt und gleichzeitig das Verbrennungsrohr stärker erhitzt.

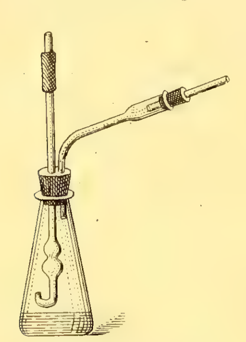
Es ist nicht nötig, vor dem Anbringen des Kaliapparates einen kohlensäurefreien Luftstrom durch den Apparat zu leiten, denn vorausgesetzt, dafs er kohlensäurehaltige Luft enthielte, würde, da der Rauminhalt der Apparate — Kölbchen bis Chlorcalciumrohr — etwa 200 ccm beträgt, das Gewicht des Kohlendioxyds nur 0,00012—0,00013 ausmachen, eine Menge, die für das Ergebnis der Analyse belanglos ist.

Unter Durchleiten eines langsamen Luftstromes, dessen Stärke mit Hilfe eines Quetschhahnes reguliert wird, kann nun mit der Oxydation begonnen werden. Durch Klopfen an dem Lufteinleitungsrohre bewirkt man ein allmähliches Hinabgleiten des Kaliumpyrochromats in das Kölbchen. Bei sehr leicht oxydierbaren Stoffen z. B. hydrierten Isochinolinderivaten, mufste wegen der leichten Oxydierbarkeit der Substanz, wobei neben starker Erwärmung der schwefelsauren Lösung häufig Nebelbildung zu beachten ist, anfangs durch Einstellen des Kölbchens in ein Becherglas mit kaltem Wasser gekühlt werden. Im übrigen thut man gut, das allmähliche Zufügen des Kaliumpyrochromats so zu regulieren, dafs nach etwa 5 Minuten $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Menge desselben eingeschüttet ist, nach welchem Zeitraume dann unter Selbsterhitzung und Schäumen die Kohlendioxydentwickelung lebhaft zu werden beginnt. Im Laufe der folgenden 10 Minuten wird der Rest des Bichromats mit der Mafsnahme eingeschüttet, dafs die Gasentwickelung im Kölbchen eine ziemlich lebhafte und gleichmäfsige bleibt. Läfst dieselbe nunmehr nach, so wird ein Bunsenbrenner mit Schornstein und möglichst kleiner etwa 1 cm hoher leuchtender Flamme unter das Kölbchen gestellt. Schon bei der Einspannung des Kölbchens in die Klammer hat man dafür Sorge getragen, dafs der Boden des Kölbchens von der Brenneröffnung etwa 10 cm entfernt ist. Die Flamme wird in dem Mafse, wie die Gasentwickelung nachläfst, allmählich vergröfsert. Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit im Kölbchen grün geworden ist und ein hellgrüner, schlammiger Niederschlag von Chromikaliumsulfat sich abzuscheiden beginnt. Wasser und etwaige übergerissene Schwefelsäure werden von der mit Schwefelsäure getränkten Glaswolle zurückgehalten. Die Flamme wird jetzt entfernt, und noch etwa 10 Minuten lang ein lebhafter Luftstrom durch den Apparat geleitet, dann wird der Kaliapparat abgenommen. Zur

Ausführung der Stickstoffbestimmung

wird der Oxydationsrückstand in einen Destillationskolben gespült. Mitunter haftet am Boden des Kölbchens eine geringe Menge des grünen Niederschlages so fest, dafs sie durch Wasser nicht abgespült werden kann. Nach 2—3 maligem Ausziehen dieses Rückstandes mit heifsem Wasser kann man sicher sein, alles Ammonsulfat ausgewaschen zu haben. Durch Erhitzen mit verdünntem Alkali, Ausspülen mit Wasser und erneutes Erhitzen mit verdünnter Salzsäure läfst sich das Gefäfs leicht reinigen. Man giefst nun noch so viel Wasser in den Destillationskolben, dafs der Inhalt desselben etwa

300 ccm beträgt, setzt einen geeigneten Aufsatz auf, verbindet ihn mit dem Kühler und diesen mit der Vorlage, welche mit einem geringen Überschufs an titrierter Säure und etwa 50 ccm Wasser beschickt ist. In die Biegung des mit einem Bunsenventil versehenen Rohres bringt man durch Umschwenken der Vorlage einige Tropfen der Absorptionsflüssigkeit, so dafs die bei beginnendem Destillieren durch das Rohr entweichende Luft von der verdünnten titrierten Flüssigkeit gewaschen wird; mit Hilfe dieser Einrichtung kann man auch das Tempo der Destillation gut beobachten. Um nun das Ammoniak aus der im Kolben befindlichen Flüssigkeit auszutreiben, giefst man 80—90 ccm 30prozentiger Natronlauge durch einen in den Tubus des Kugelaufsatzes eingesetzten Trichter zu. Wenn der Kolben genügend schief gestellt ist, läuft die Natronlauge am Halse des Kolbens so in denselben hinab, dafs sie sich nicht mit demselben mischt. Nach gutem Umschütteln, welches erst die Ammoniakentwickelung in Gang bringt, destilliert man anfangs mit kleiner schwach leuchtender Flamme so, dafs die Ammoniakentwickelung nicht stürmisch, sondern möglichst gleichmäfsig verläuft. Auch hier wird sich die Zugabe von Zinkstaub zum Destillationsgemisch empfehlen, damit es nicht schäumt, wenn auch FRITSCH sie nicht vorschreibt. Später vergröfsert man die Flamme und treibt ein Drittel des Kolbeninhaltes über. Sobald die Flamme unter dem Kolben ausgelöscht wird, mufs auch das BUNSENsche Ventil entfernt werden. FRITSCH benutzt als Absorptionsflüssigkeit $^1/_{10}$ n-Salzsäure und weiter titrierte Barythydratlösung sowie Methylorange als Indikator. Bei einiger Übung erfordert die ganze Analyse nach ihm $1^1/_2$ Stunden und zwar:


Fig. 126. Ammoniakabsorptionsflasche.

Wägungen und Herrichtung der Apparate	15 Minuten
Einschütten von $^1/_3$ des Pyrochromats	5 „
Einschütten von $^2/_3$ des Pyrochromats	10 „
Erhitzen des Oxydationsgemisches	15 „
Durchleiten von Luft	10 „
Abnahme der Apparate und Überspülen des Oxydationsgemisches in den Destillationskolben	5 „
Destillation	15 „
Zurücktitrieren	5 „
Wägung und Rechnungen	10 „

c) Methode von Will-Varrentrapp.

Die Methode von WILL-VARRENTRAPP beginnt schon fast der Vergessenheit anheimzufallen, aber es sollen Fälle vorkommen, wo sie allein zu richtigen Analysenzahlen führt. So teilt GRÜNHAGEN[1] mit, dafs die Methode KJELDAHLS bei Stickstoffbestimmungen im Methylendiparatoluidin, $CH_2<^{NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3}_{NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3}$ und ihm nahestehenden Basen versagt, obwohl man hier gewifs zur Annahme berechtigt ist, dafs ihr Stickstoffgehalt mit Leichtig-

[1] *Ann.* 256. 289 u. 293.

keit in Ammoniak übergehen wird. Von ihm wurden jedoch reichlich 3 % Stickstoff zu wenig gefunden. Zuerst hatte er die Bestimmungen nach der DUMASschen Methode ausgeführt, wobei er aber ebenfalls immer zu wenig Stickstoff erhalten hatte. Dieses mochte daran liegen, dafs die beim Verbrennen mit Kupferoxyd zurückbleibende Kohle Stickstoff zurückhielt, denn auch bei der Elementaranalyse der Substanz im Sauerstoffstrom war es sehr schwer gewesen, die letzten Partikelchen graphitartig abgeschiedener Kohle zu verbrennen. Nur die Methode von WILL und VARRENTRAPP[1] lieferte ihm ein mit der Berechnung übereinstimmendes Resultat.

BERZELIUS und PLANTAMOUR[2] teilten im Jahre 1841 mit, dafs es möglich scheine, den Gesamtstickstoff stickstoffhaltiger Körper beim Glühen mit Alkalien in Ammoniak überzuführen und so zu bestimmen. Kurz darauf veröffentlichten bereits WILL und VARRENTRAPP ihre auf der gleichen Voraussetzung basierte Methode, bei der ihnen der Natronkalk als fixes Alkali diente.

Auch diese Methode ist, das sei von vornherein bemerkt, für Nitrokörper unbrauchbar.

Zur Herstellung des Natronkalks trägt man 2 Teile Ätzkalk in eine Lösung von 1 Teil Ätznatron in Wasser ein, dampft ab und glüht den Rückstand schwach. Das feingepulverte Analysenmaterial wird mit etwa dem

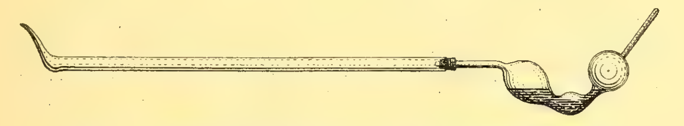


Fig. 127. Stickstoffbestimmung nach WILL-VARRENTRAPP.

zehnfachen Gewicht an Natronkalk gemischt, und in ein ca. 30 cm langes, auf einer Seite zu einer Spitze ausgezogenes Verbrennungsrohr gebracht, worauf das Rohr weiter mit Natronkalk gefüllt wird. An das offene Ende befestigt man eine Vorlage von der abgebildeten Form, in die man verdünnte Salzsäure gegeben hat. Das Rohr wird sodann rückwärtsschreitend im Verbrennungsofen erhitzt. Um den zum Schlufs noch im Rohr vorhandenen Rest des Ammoniaks in die Vorlage zu bringen, verbindet man letztere mit einer sehr schwach saugenden Luftpumpe und bricht die Spitze des Verbrennungsrohres ab. Das in die Vorlage übergegangene Ammoniak bestimmte man früher meist als Platinsalmiak. Bequemer wird es aber sein, den Inhalt der Vorlage nach Zugabe von Natronlauge und Zinkstaub zu destillieren, und seinen Ammoniakgehalt mafsanalytisch festzustellen.

Man darf die Verbrennung nicht rasch erfolgen lassen. Höchstens eine Blase soll in der Sekunde die Vorlage passieren. Sollte die vorgelegte Säure trübe oder gelblich werden, so ist die Bestimmung als mifslungen anzusehen. Auch soll man nicht mehr als 0,5 g, und bei stickstoffreichen Substanzen nur 0,3 g Substanz zur Analyse verwenden.

---

[1] *Ann.* 39. 257.
[2] *J. pr. Ch.* 1. 23. 23.

Bestimmung der Halogene und des Schwefels.

Die Halogene und den Schwefel haben wir in einen Abschnitt zusammengezogen, weil zwei hier zu besprechende quantitative Bestimmungsweisen ihnen insofern gemeinsam sind, als die Zerstörung der organischen Substanz auf dieselbe Art erfolgt, nämlich durch Salpetersäure oder durch Natriumsuperoxyd.

A. Qualitativ.

a) Für Halogene.

Chlor, Brom und Jod weist man qualitativ so nach, dafs man die betreffenden Substanzen mit Kalk glüht, wobei das Halogen sich mit diesem verbindet. Der Glührückstand wird mit Wasser und Salpetersäure in Lösung gebracht, worauf man im Filtrat die Halogene in üblicher Art nachweist. Körper aber wie Monochlorbenzol, Monochlortoluol, lassen sich nicht leicht durch ein wenig Kalk zersetzen.

Viel empfindlicher und mit viel weniger Substanz ist das von Beilstein[1] angegebene Verfahren ausführbar. Zum Nachweis der Halogene erhitzt man nach ihm die Verbindung mit reinem Kupferoxyd, dafs sich im Öhr eines Platindrahtes befindet, zuerst in der inneren, dann in der äufseren Flamme des Bunsenbrenners. Grünfärbung zeigt die Anwesenheit von Halogenen an, und deren Dauer gestattet einen Schlufs auf die ungefähre Menge. Die Reaktion gelingt auch mit so leichtflüchtigen Körpern, wie Jodmethyl und Chloroform.

Kastle und Beatty[2] oxydieren die auf Halogene zu prüfende Substanz mit chlorfreiem Kupfer- und Silbernitrat. Dieses Gemisch oxydiert die organische Substanz vollständig, wobei das Halogen sich mit dem Silber verbindet. Man mischt 0,1 g der nicht flüchtigen Substanz mit 0,5 g des Gemenges, und erhitzt im Glasröhrchen, aber nicht über Dunkelrotglut hinaus. Auf die erkaltete Masse giebt man etwas Wasser, verdünnte Schwefelsäure, und dann Zinkstückchen. Nach kurzer Zeit filtriert man, und prüft das Filtrat auf Halogen. Handelt es sich um sehr flüchtige Substanzen, so leitet man in einem passend gebogenen Röhrchen deren Dämpfe über das zum Schmelzen erhitzte Gemisch der Metallnitrate, wobei man ebenfalls bis zur sicheren Zersetzung der Nitrate erhitzt.

b) Für Schwefel.

Für den qualitativen Nachweis von Schwefel kommt sowohl die Feststellung seiner Anwesenheit als auch der sichere Nachweis seiner Abwesenheit in Betracht, letzteres namentlich in der Chemie der organisierten Stoffe. Weiter ist es oft erwünscht zu wissen, ob im Analysenmaterial der Schwefel im oxydierten oder nicht oxydierten Zustande vorhanden ist; auch dieses läfst sich häufig leicht feststellen.

---

[1] *B.* 5. 620. — [2] *Am. Ch.* 19. 412.

Zum Nachweis von Schwefel verfährt man am besten nach der Methode von VOHL.[1] Ihr zufolge erhitzt man die zu untersuchende Verbindung im Glasröhrchen mit Natrium, löst die Schmelze in Wasser und setzt Nitroprussidnatriumlösung zu, worauf eine eintretende blauviolette Färbung die Anwesenheit von Schwefel feststellt.

HORBAZEWSKI[2] konstatierte die Abwesenheit von Schwefel folgender Art z. B. im Elastin: 2 g davon wurden in konzentrierter kochender Kalilauge gelöst und in die erkaltete Lösung Chlor im Überschuſs eingeleitet. Nach dem Übersättigen mit Salzsäure ward gekocht, bis sich kein Chlor mehr entwickelte, und die heiſse Flüssigkeit mit Chlorbariumlösung versetzt. Als sich selbst nach 48 Stunden keine Spur einer Trübung zeigte, war die Abwesenheit von Schwefel erwiesen.

Aus den Ergebnissen dieser beiden Methoden ist also nicht zu ersehen, in welcher Form der Schwefel in der zu analysierenden Verbindung vorhanden ist. Nach VOHL läſst sich aber dieses mit Hilfe folgender Lösung feststellen.

Man vermischt 1 Teil Wasser mit 2 Teilen reinem Glycerin in einer Kochflasche, erhitzt zum Sieden und setzt frisch bereitetes Kalkhydrat in kleinen Mengen so lange zu, bis die Flüssigkeit vollständig damit gesättigt ist. Alsdann giebt man weiter frisch bereitetes Bleioxydhydrat oder auch Bleiglätte im Überschuſs zu und läſst einige Minuten schwach aufkochen. Die erkaltete Flüssigkeit gieſst man vom Bodensatz ab und bewahrt sie vor Kohlensäure geschützt auf. Werden mit ihr Substanzen erhitzt, welche den Schwefel im unoxydierten Zustande enthalten, wie Haare, Taurin u. s. w., so färben sich diese Verbindungen durch ausgeschiedenes Schwefelblei sofort schwarz; enthält der Körper aber den Schwefel in oxydierter Form, so tritt die Schwarzfärbung nicht ein.

B. Quantitativ.

Die vollständige Zerstörung der organischen Substanz, die für die quantitative Bestimmung der Metalloide unerläſslich ist, nimmt man nach der von CARIUS empfohlenen Methode mittels Salpetersäure im Einschluſsrohr vor, oder man vermeidet diese nicht gerade bequeme Zugabe und bedient sich des Natriumsuperoxyds in der von EDINGER angegebenen Art. Weitere Methoden, die ebenfalls keines Einschluſsrohres bedürfen, aber nur für die Halogene oder nur für den Schwefel in Betracht kommen, werden sich anreihen.

a) Salpetersäureverfahren.

Nach den im Jahre 1895 bekannt gegebenen Untersuchungen KÜSTERS[3] ist die von CARIUS[4] angegebene Methode zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen die empfehlenswerteste, indem sie bei richtiger Handhabung unbedingte Zuverlässigkeit mit ungewöhnlicher Genauigkeit der Resultate verbindet und doch nur sehr geringe Anforderungen an die Zeit des sich ihrer bedienenden Chemikers stellt. Nach seiner Erfahrung führt man die Bestimmungen am besten unter folgenden Bedingungen aus.

---

[1] *Z. A.* 1863. 442. — [2] *Z.* 6. 331. — [3] *Ann.* 285. 340. — [4] *Ann.* 116. 1.

Die anzuwendende Röhre sei ein Einschlufsrohr aus Jenenser Glas. Weniger empfehlenswert sind Verbrennungsröhren, ganz zu verwerfen sind Röhren aus leicht schmelzbarem Glase. Das Rohr sei 2 mm stark im Glase, die lichte Weite betrage etwa 12 mm und die anfängliche Länge etwa 50 cm. Eine solche Röhre verkürzt sich bei jedesmaligem Gebrauch, wenn man bei der Bildung der Kapillare und beim Öffnen der Röhre sparsam mit dem Glas umgeht, um höchstens 3 cm, sie kann also 10 Mal und öfter benutzt werden, ehe ihre Länge auf das kleinste noch volle Sicherheit gewährleistende Mafs von 20 cm zurückgegangen ist, jedoch nur Jenenser Einschmelzglas verträgt diese häufige Benutzung, indem gewöhnliche Verbrennungsröhren schon nach mehrmaligem Gebrauch unzuverlässig werden, wohl infolge einer Veränderung der Glasstruktur, die sich deutlich beim Zuschmelzen der Röhren zu erkennen giebt.

Die Röhre wird beschickt mit überschüssigem Silbernitrat in ganzen Stücken, Pulverisieren ist zwecklos, wovon etwa 0,5 g in den meisten Fällen genügen werden, und 16—20 Tropfen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5. Diese Säuremenge genügt in jedem Falle und jeder Tropfen mehr ist vom Übel, da hierdurch nur die Gefahr des Springens der Röhren vergröfsert wird. Man läfst die Säure frei in das senkrecht gehaltene Rohr eintropfen, da es ganz unschädlich ist, wenn einige Tropfen an der Innenwand des Rohres entlang laufen.

Nachdem die Röhre mit Silbernitrat und Salpetersäure beschickt ist, wird die Substanz in einer Menge von 0,1—0,2 g in einem einseitig zugeschmolzenen Röhrchen von etwa 0,5 mm Wandstärke, 9 mm lichter Weite und 2,5 cm Länge eingeführt, worauf das Schliefsen des Rohres unter Anbringung einer nicht zu kurzen dickwandigen Kapillare erfolgt. Die Röhre wird in einen Bogen Filtrierpapier gewickelt und in einem Explosionsofen, dessen Eisenröhren nicht ganz horizontal angebracht sind, so eingeführt, dafs die Kapillare an das höhere Ende zu liegen kommt. Bei Papierumhüllung springen erfahrungsgemäfs weniger Röhren als bei direkter Berührung des Glases mit dem Eisen. Jetzt wird der Ofen 2 Stunden auf 320—340° erhitzt, die Zeit des Anheizens nicht mitgerechnet. Die Temperatur allmählich auf ihren Höhepunkt zu steigern ist ganz unnötig, man läfst vielmehr von vornherein die Flammen so grofs brennen als erforderlich ist, um die Temperatur von 320—340° zu erreichen. Dabei mufs die Temperatur mit einem Thermometer gemessen werden, das über dem Quecksilber Stickstoff (siehe Seite 25) enthält, da gewöhnliche Thermometer von 290° an die wahre Temperatur nicht mehr anzeigen können, indem hier das Quecksilber ins Sieden gerät, so dafs der Faden plötzlich in die Höhe schnellt. Hat man 2 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt, so ist die Zersetzung mit sehr seltenen Ausnahmen vorüber. Er stellte eine solche allein beim Hexachlorbenzol C_6Cl_6 fest, das erst nach 19stündigem Erhitzen auf 400° die richtigen Zahlen gab.

Eine ganz unnötige Komplikation des Verfahrens würde sein, die Röhren erst längere Zeit auf niedrigerer Temperatur zu halten, sie dann zu öffnen, um den Druck herauszulassen, wieder zuzuschmelzen und nun erst zur Beendigung der Umsetzung auf hohe Temperaturen zu gehen. Wenn man sich nämlich bei Abmessung der Säure und der Substanz in den angegebenen Grenzen gehalten hat, gehört das Platzen einer Röhre zu den grofsen Selten-

heiten. Das Einschmelzrohr ist während aller Operationen, in einer solchen Lage zu halten, dafs das Ende der Kapillare sich höher befindet als das Bodenstück. Dann können sich nur an letzterem Silberverbindungen vorfinden. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres spült man den Inhalt in eine Porzellanschale, indem man etwaige hartnäckig in der Röhre festsitzende Teilchen mit etwas Ammoniak herauslöst und dazu einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Darauf entfernt man das Substanzröhrchen und giefst den Inhalt der Schale durch einen Porzellantiegel mit Sieb nach Gooch, wäscht noch einige Male mit heifsem Wasser nach, saugt möglichst trocken und setzt den Tiegel $1^1/_2$ Stunden lang in einen angeheizten mit Xylol beschickten Meyerschen Tiegeltrockner (siehe Seite 204), nach welcher Zeit so sicher vollständige Trockenheit erreicht ist, dafs nochmaliges Trocknen und Wägen überflüssig erscheint.

Hinsichtlich des Goochschen Tiegels[1] lassen wir hier die Angaben von Paul[2] folgen. Seine Form weicht nur wenig von der der gewöhnlichen Tiegel ab. Er hat aber einen flachen, eng durchlöcherten Boden, auf welchen eine herausnehmbare Siebplatte pafst. Man hat ihn aus Platin und Porzellan. Zur Schonung der Porzellantiegel empfiehlt es sich, sie nicht auf freier Flamme, sondern auf Asbestpappe zu erhitzen. Um den Tiegel zum Filtrieren vorzubereiten, mufs man auf seinen Boden ein Polster von präpariertem Asbest bringen (siehe Seite 101). Dies geschieht in der Weise, dafs man den Tiegel mittels Kautschukschlauches in einem Glastrichter befestigt, der mit einer Saugflasche in Verbindung steht. Der Asbest wird in einem Kölbchen mit viel Wasser zu einem ganz dünnen Brei angeschüttelt, der nach dem Ingangsetzen der Pumpe in dünnem Strahle in den Tiegel geschüttelt wird. Nach dem Ablaufen des Wassers bedeckt den Boden eine enganschliefsende gleichmäfsige Asbestlage, welche so stark sein mufs, dafs, wenn man den Tiegelboden gegen das Licht hält, die Löcher nicht mehr durchscheinen. Nun legt man die Siebplatte in den Tiegel, und giefst noch etwas Wasser durch das Filter und zwar am besten aus einem Kölbchen und nicht aus einer Spritzflasche, weil dadurch nur ein stofsweises Eingiefsen möglich ist, was ein unnötiges Aufrühren des Asbests zur Folge hat, bis das Wasser vollkommen klar abläuft. Schliefslich erhitzt man allmählich bis zum beginnenden Glühen und wägt. Soll filtriert werden, so verbindet man den Tiegel wieder mit Trichter und Luftpumpe, welch letztere in Thätigkeit gesetzt werden mufs, ehe man die Flüssigkeit in den Tiegel giefst. Die betreffenden Niederschläge werden durch Dekantieren möglichst ausgewaschen. Man kann, wenn es die Beschaffenheit der betreffenden Verbindung gestattet, sehr grofse Mengen Wasser anwenden, da dasselbe aufserordentlich schnell und doch klar durch das Filter läuft. Zum Schlufs giebt man den Niederschlag selbst in den Tiegel und kann nun bei jeder beliebigen Temperatur trocknen. Asbest ist auch deshalb ein so gutes Filtermaterial, weil er durchaus nicht hygroskopisch ist, und ein bei 100° getrocknetes Filter gerade so viel wiegt wie ein zum Glühen erhitztes, und weil kein verbrennendes Papier mit dem Niederschlag in Berührung kommt, eignet sich der Goochsche Tiegel besonders gut für Halogensilber. Um bei etwaigem Gebrauch für andere Niederschläge die direkte Einwirkung der Flammengase auf diese auszuschliefsen, sei bemerkt, dafs man den Tiegel in einen zweiten gröfseren mit massivem Boden stellt. Noch bequemer ist freilich hierzu ein Platinteller mit hohem Rand.

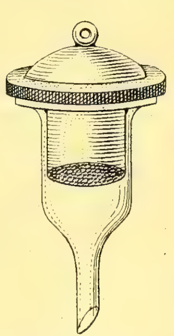


Fig. 128. Tiegel nach Gooch, montiert.

Liegt jedoch bei dieser Analyse Bromsilber oder gar Jodsilber vor, dann müssen sie zur Entfernung des überschüssigen Silbernitrats sehr energisch mit

---

[1] *Ch. N.* 37. 181. — [2] *Z. A.* 31. 541.

heifsem Wasser unter Dekantieren behandelt werden, da hier bekanntlich schwierig zerfallende Doppelverbindungen entstanden sein können. Auf diese Weise von geübter Hand durchgeführte Halogenbestimmungen ergeben nach KÜSTER im Durchschnitt Resultate, dafs man hier ausnahmsweise einmal berechtigt ist, das Ergebnis einer einmaligen Bestimmung mit zwei Dezimalstellen anzuführen, indem die erste Dezimalstelle meist noch zuverlässig ist. Liegt aber ein Gemisch von Chlor- und Brom- oder auch Jodsilber vor, so wird man nach der Schmelzmethode von JANNASCH und KÖLITZ verfahren, die wir Seite 1228 finden.

Nun hat man den Schlufs des Verfahrens dadurch abzukürzen versucht, dafs man gewogene Quantitäten Silbernitrat anwandte, und die davon unverbrauchte Menge zurücktitrierte. Doch hat KÜSTER[1] gezeigt, dafs dabei die Resultate falsch, oft sogar sehr falsch ausfallen. Der Grund liegt darin, dafs nicht unbedeutende mit Temperatur und Zeit steigende Mengen von dem nicht in Halogensilber umgewandelten überschüssigen Silbernitrat durch die Glassubstanz aufgenommen werden, und so für die Titration verloren gehen.

Hat man Flüssigkeiten für die Halogenbestimmung in Kügelchen abgewogen, so müssen diese, welche schliefslich mit dem Halogensilber mitgewogen werden, ebenfalls aus schwer schmelzbarem Glase sein. Solche aus Natronglas geben nach TOLLENS[2] so viel Alkali während des Erhitzens an die Salpetersäure ab, dafs auch daraus ein beträchtlicher Fehler entsteht.

Sind schwefelhaltige Substanzen nach dieser Methode zerstört worden, so bestimmt man die Schwefelsäure in der erhaltenen Flüssigkeit in der üblichen Weise, giebt also die Chlorbariumlösung siedend heifs zur kochenden sauren Lösung, wobei das ausfallende Bariumsulfat die leicht filtrierbare Form annimmt. Doch ist bekanntlich das in Gegenwart von salpetersaurem Barium erhaltene Bariumsulfat nicht vollständig auswaschbar. Man thut also gut, die geringe Menge der vorhandenen Salpetersäure vor der Ausfällung des Bariumsulfats auf dem Wasserbade zu verjagen. Diese Unbequemlichkeit beim Auswaschen des Bariumsulfats fällt bei der folgenden Methode fort.

b) Natriumsuperoxydverfahren.

EDINGER[3] empfand nämlich gerade während seiner Untersuchungen über schwefelhaltige Amine bei der Analyse der entstehenden Basen und ihrer Platinsalze als grofses Hindernis, dafs das beim Glühen der schwefelhaltigen Substanz mit Soda und Salpeter restierende Bariumsulfat und ebenso dasjenige schwefelsaure Barium, welches nach der CARIUSschen Methode mit Salpetersäure gewonnen wurde, durch Bariumnitrat verunreinigt war und von dieser Beimengung erst gereinigt werden mufste. Mit Hilfe von Natriumsuperoxyd gelang es ihm aber, dieses Hindernis zu beseitigen und für in Gegenwart von Alkali nicht flüchtige organische Schwefelverbindungen die Bestimmung des Schwefels mit Soda und Salpeter im Tiegel bezw. mit Salpetersäure im Rohr durch die neue Methode zu ersetzen, die in wässeriger Lösung zu arbeiten gestattet. Das Gleiche gilt auch von in alka-

---

[1] *Ann.* 285. 346. — [2] *Ann.* 159. 95. — [3] *Z. A.* 34. 362.

lischer Lösung nicht flüchtigen Chlorverbindungen. Er stellte fest, dafs Platingefäfse, wenn man in ihnen z. B. Sulfonsäure oder Chloranilsäure mit einer anfänglich 3—4 prozentigen Lösung von Natriumsuperoxyd in der gleich zu beschreibenden Weise behandelt, nicht merklich leiden, die analytischen Daten dagegen vorzügliche sind. Auch läfst sich nach ihm auf diesem Wege eine aufserordentlich sichere gleichzeitige Bestimmung von Platin und Chlor erzielen, eine Methode, die die von WALLACH (siehe Seite 482) vielleicht noch durch ihre Einfachheit übertrifft.

Da Natriumsuperoxyd im trockenen Zustande viel zu heftig wirkt, wurde es in wässeriger Lösung angewandt. So wurde benzolsulfosaures Natrium mit einer möglichst konzentrierten Lösung von Natriumsuperoxyd eingeengt. Nachdem das Reaktionsgemenge eine ölartige Konsistenz angenommen hatte, ward die Schale über einer ganz kleinen Flamme weiter erhitzt, wobei zwar hier und da schwache Feuererscheinung, aber keinerlei Explosion noch Spritzen eintrat. Fängt die Masse an sich schwarz zu färben, so bringt man noch einige Tropfen Natriumsuperoxydlösung in die Schale und zum Schlufs diese selbst in eine in einem Becherglase befindliche möglichst konzentrierte Lösung von Natriumsuperoxyd, in der man sie auf dem Wasserbade auskocht. Säuert man nun die nach etwa 15 Minuten langem Kochen klare Lösung mit Salzsäure an, so führt die Ausfällung des Bariumsulfats zu vorzüglich stimmenden Zahlen.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Chlor und Platin trägt man die gewogene Substanz in eine möglichst konzentrierte Lösung von Natriumsuperoxyd ein, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, fügt nochmals etwas konzentrierte Natriumsuperoxydlösung zu, glüht schwach und kocht die ganze Platinschale im Becherglase mit Natriumsuperoxydlösung aus, säuert mit Salpetersäure an, und filtriert vom ausgeschiedenen Platin ab. Man thut gut, die Veraschung des getrockneten Platins samt Filter in der Platinschale vorzunehmen, worin die Zersetzung stattfand, da Spuren von Platin stets fest an der Schale haften. Im Filtrat fällt man das Halogen mit Silbernitrat.

c) Kalkverfahren zur Bestimmung der Halogene.

Zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, und zugleich, wenn es sich um Trennung der Halogene im zu untersuchenden Material handelt, schliefsen JANNASCH und KÖLITZ[1] die Substanz entweder nach CARIUS oder folgender Art durch Zerstören mit Ätzkalk auf.

Die CARIUSsche Methode soll nach ihnen, besonders wenn nur wenig Substanz vorliegt, wegen der leichten Möglichkeit des Springens der Einschlufsröhren und wegen der langen Erhitzungsdauer nicht so rasch und sicher ausführbar sein, wie die Zersetzung im Kalkrohr. Doch wird diese Anschauung nach der neuesten dem CARIUSschen Verfahren von KÜSTER gegebenen und vorangehend beschriebenen Ausführungsweise nicht mehr ganz zutreffen. Schliefst man nach CARIUS auf, so wird auch nach ihnen das gebildete Halogensilber abfiltriert, aber hierauf, wenn es sich um die Bestimmung mehrerer Halogene nebeneinander handelt, das noch nasse Filter nebst Nieder-

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 15. 68.

schlag mit Ätznatron im Silbertiegel verschmolzen. Die weitere Behandlung der Schmelze ist dann selbstverständlich ebenso wie bei der sich hier anschließenden Kalkmethode, der sie in ihrer kaum 2 Jahre alten Veröffentlichung folgende Gestaltung gegeben haben.

Zur Ausführung derselben werden ca. 50 cm lange Kaliglasröhren von 4 mm lichter Weite benutzt und folgendermaßsen beschickt. Die Röhre wird zunächst mittels des Einfülltrichters 3—4 cm hoch mit Ätzkalk gefüllt, alsdann giebt man quantitativ die in einem hochwandigen Porzellanmörser innig mit Ätzkalk lose zusammengeriebene gewogene Substanz hinzu, spült Mörser, Trichter und Rohr mehrmals mit feingeriebenem Ätzkalk nach und füllt zum Schlufs ca. 47 cm der Röhre damit auf. Als Abschlufs benutzt man einen 2 cm langen, lockeren und in entsprechendem Abstande aufgesetzten Asbestpropfen, um einen durch das ganze Rohr reichenden ja nicht zu engen Gang klopfen zu können. Ist alles in dieser Weise vorbereitet, so kommt das Rohr in den Verbrennungsofen. Die Zerstörung der Substanz hat sehr allmählich und vorsichtig zu erfolgen und nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Die vorderen 10—15 cm Kalk dürfen nicht durch abgeschiedene Kohlenteilchen irgendwie geschwärzt sein.

Nachdem die Röhre wieder abgekühlt ist, giebt man das Reaktionsgemisch in einen zu einem Drittel mit Wasser gefüllten mit eingeschliffenem Stopfen verschliefsbaren Literkolben. Hierauf spült man die Röhre zunächst nur mit Wasser und erst am Schlufs mit verdünnter Salpetersäure quantitativ nach. Unter stetem Umschütteln und jedesmaliger guter Kühlung giebt man endlich portionenweise so lange starke Salpetersäure hinzu, bis nur noch ein kleiner Rest von ungelöstem Kalk übrigbleibt, und filtriert von diesem und der ausgeschiedenen Kohle ab.

Ätzkalk und Kohlenrückstand werden mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, und man achte besonders darauf, dafs die Flüssigkeit vor dem Abfiltrieren beim Stehenlassen absolut farblos erscheint, und die Kolbenluft nicht mehr nach Jod riecht. Durch einen allmählich erfolgenden Zusatz der Säure, stetiges Verschlossenhalten des Kolbens und hinreichend langes Umschütteln ist jeder Verlust auch nur von Spuren Jod leicht und völlig zu vermeiden. Das Filterpapier selbst darf beim Abfiltrieren keinen bläulichen Ton annehmen, weil dieses auf vorhandene Spuren von freiem Jod hindeutet. Hat man etwas zu viel Salpetersäure hinzugefügt, so läfst sich dieser Fehler wieder ausgleichen durch erneute Zugaben von überschüssigem Ätzkalk bis zur Farb- und Geruchlosigkeit, wobei fleifsig umzuschütteln ist. In dem erhaltenen Filtrat werden jetzt die Halogene mit einer Mischung von gleichen Mengen konzentrierter Salpetersäure und 10prozentiger Silbernitratlösung ausgefällt, etwa eine Stunde auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren und bis zum völligen Zusammenballen des Halogensilbers erwärmt und abfiltriert.

Sind im Analysenmaterial mehrere Halogene vorhanden gewesen, so giebt man das auf einem kleinen Filterchen gesammelte und ausgewaschene Halogensilber samt Papier noch nafs in einen Silbertiegel und schmilzt es darin mit 5—6 g chemisch reinem Ätznatron bis zum ruhigen klaren Flufs zusammen, wobei die organische Substanz völlig mit verbrannt wird. Ist der Tiegel wieder erkaltet, so nimmt man die Schmelze mit Wasser, am besten unter Erwärmen im Wasserbade, auf und führt nun die quantitative Trennung

der Halogene nach der Methode aus, wie sie von JANNASCH und KÖLITZ[1] ebenfalls angegeben worden ist. Ehe sie den Gedanken hatten, das Papierfilter direkt mit in der Natronschmelze zu verbrennen, was wider Erwarten glatt gelingt, extrahierten sie das vom Chlorbromsilbergemisch möglichst befreite Filter mit warmem Ammoniak und trockneten diese Auflösung im Silbertiegel selbst ein. War gleichzeitig auch Jodsilber da, so mufste natürlich das mit Ammoniak behandelte Filter verascht und der Rückstand in reines Jodsilber zurückverwandelt, und zwecks späterer Hinzurechnung für sich gewogen werden.

Der bei dieser Arbeitsweise restierende Ätzkalk hat sich ihnen stets als völlig halogenfrei erwiesen, gleichgiltig ob derselbe ungelöst zurückblieb, oder der bereits stark salpetersauren Flüssigkeit wieder im Überschufs zugefügt worden war.

Was speziell jodhaltiges Analysenmaterial anbetrifft, so sei hier noch besonders darauf hingewiesen, dafs es beim Erhitzen mit Kalk zur Entstehung von jodsaurem Calcium Veranlassung giebt, das schlecht weiter zu verarbeiten ist. Bei ihm wird man daher lieber das Erhitzen mit Kalk vermeiden. Wie man seine quantitative Bestimmung und auch die von Chlor und Brom mittels Eisenoxyd ausführt, soll sich deshalb hier anschliefsen.

d) Eisenoxydverfahren zur Bestimmung der Halogene.

Man kann nämlich, worauf KOPP[2] zuerst ernstlich hingewiesen hat, die Halogene auch durch Glühen mit Eisenoxyd bestimmen. KLOBUKOWSKI,[3] der sich um die Ausarbeitung der Methode verdient gemacht hat, hat ihr folgende Form gegeben. Ein schwer schmelzbares Rohr von 60 cm Länge und 5 bis 6 mm lichter Weite wird einseitig zugeschmolzen. Die zu analysierende Substanz wird mit reinem Eisenoxyd, welches man durch Glühen von reinem Eisenvitriol an der Luft erhält, in einem Porzellanmörser gemischt, und das Gemisch mittels eines kleinen Trichters in die Röhre gebracht, so dafs die Mischung und das zum Nachspülen verwendete Eisenoxyd eine Länge von 20—25 cm einnimmt. Darauf schiebt man aus ziemlich dünnem Klavierdraht gewundene Eisenrollen hinein, welche ebenfalls eine Länge von 20—25 cm haben, und füllt schliefslich den übrigen Raum der Röhre mit entwässertem Natriumkarbonat. Man läfst später fast den ganzen mit Soda gefüllten Teil der Röhre aus dem Verbrennungsofen herausragen. Zuerst bringt man die Eisenspiralen zum Glühen und erhitzt dann allmählich die hinteren Partieen des Rohres. Nachdem auch dieser Teil 5—10 Minuten in Glut gewesen ist, ist die Zersetzung vollendet. Sobald die Röhre genügend erkaltet ist, nimmt man sie aus dem Ofen, wischt sie schnell äufserlich (vielleicht mit etwas Asbest) ab, verschliefst sie mit einem Finger und taucht ihr zugeschmolzenes Ende in ein hohes zu einem Fünftel mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas ein. Bei der nötigen Vorsicht zerspringt die Röhre zu Splittern, ohne dafs Wasser umherspritzt, während das Eisenoxyd mit den Rollen zischend in das Wasser fällt. Aus dem nicht zersprungenen kalten

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 15. 66. — [2] *B.* 8. 770. — [3] *B.* 10. 290.

Teil spült man die Soda mit Wasser hinunter. Schliefslich soll das Volumen der Flüssigkeit 100—150 ccm betragen. Sie kommt 30—40 Minuten in ein kochendes Wasserbad und wird filtriert. Im Filtrat bestimmt man sodann das Natriumchlorid, -bromid oder -jodid mit Silbernitrat. Die angegebenen Analysenzahlen sind sehr befriedigende. Die Eisenrollen darf man nicht fortlassen, wie sich Klobukowski durch besondere Versuche überzeugte. Tollens und Wigand[1] haben 14 Jahre später die Methode mit bestem Erfolge zur Bestimmung des Jods im Dijodhydrin des Pentaerythrits $C_5H_8(OH)_2J_2$ verwendet, nachdem sie mit dem Cariusschen Verfahren wechselnde meist zu hohe Resultate bekommen hatten.

e) Weitere Schwefelbestimmungsmethoden.

Henriques[2] bestimmt den Schwefel in Substanzen wie Kohle, Asphalt, Nahrungsmittel, aber auch in den Thioderivaten des β-Naphtols[3] nach folgender Methode, die wohl für leichtflüchtige und schwefelarme Substanzen wie Erdöle etwas modifiziert werden müfste.

In ein äufserlich unglasiertes Porzellanschälchen von 6 cm Durchmesser und 30 ccm Inhalt, welches etwa 10 ccm reine konzentrierte Salpetersäure enthält und mit einem Uhrglase bedeckt ist, giebt man auf dem Wasserbade 1 g der feinverteilten Substanz so allmählich, dafs keine zu stürmische Reaktion eintritt. Ist diese vorüber, so erwärmt man noch einige Zeit, wischt das Uhrglas mit wenig Filtrierpapier, das man in die Schale giebt, ab, fügt noch 20 ccm Salpetersäure zu, und verjagt die Säure möglichst durch Abdampfen. Den Rückstand verrührt man mit einem Gemenge von Soda und Salpeter im Verhältnis von 5 zu 3, überschichtet hierauf mit letzterem, so dafs ca. 5 g von ihm zur Anwendung gelangen und erhitzt nun zur Vertreibung der Kohlensäure zunächst auf dem Wasserbade, worauf man die Temperatur mit einer Bunsenflamme sehr vorsichtig steigert. Während dieser Operation mufs das Schmelzschälchen gut bedeckt sein, am besten mit einer zweiten Porzellanschale, mit der Hohlseite nach unten. Sollte Verpuffung eintreten, so bleiben weggeschleuderte Teile in der Deckschale, und können nachträglich in dieser mit Sodasalpeter geschmolzen werden. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heifsem Wasser, und fällt die Schwefelsäure im Filtrat in üblicher Weise.

Gabriel[4] mufste für die Schwefelbestimmung im μ-Methylmerkapto-c-thiazolin

$$\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-N \end{matrix}\!\!>C.S.CH_3$$

welches 48,12 % Schwefel enthält, so verfahren, dafs er die Substanz mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden auf 200° erhitzte, die erhaltene Flüssigkeit eindampfte, mit Pottasche absättigte, eindunstete und mit Soda und Kaliumchlorat verschmolz. Unterliefs er das Verschmelzen, so war nur etwa die Hälfte des Schwefels, nämlich 25,04 %, in Schwefelsäure verwandelt, die andere Hälfte offenbar in die sehr beständige Methansulfosäure übergegangen. In ähnlicher Art ist dieses Verfahren übrigens bereits vor langer Zeit von Arendt[5] für die Bestimmung des Schwefel-

---

[1] *Ann.* 265. 330 (1891). — [2] *Z. A.* 40. 48. — [3] *B.* 27. 2993.
[4] *B.* 22. 1154. — [5] *Wachstum der Haferpflanze.* Leipzig 1857. Seite 28.

gehaltes in veraschten organischen Substanzen beschrieben und empfohlen worden.

Den Schwefelgehalt nichtflüchtiger Verbindungen kann man natürlich stets durch Verschmelzen mit Kaliumchlorat, oder Salpeter und Kaliumkarbonat, in schwefelsaures Salz überführen und in dieser Form alsdann bestimmen.

Nach Messinger[1] führt bei den meisten, aber nicht bei allen, weniger flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen auch folgende Methode zum Ziel, welche sich ähnlich wie das Natriumsuperoxydverfahren des nassen Weges bedient.

Die abgewogene Verbindung wird mit $1^1/_2$—2 g Kaliumpermanganat und $^1/_2$ g reinem Kaliumhydroxyd in einen Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt gebracht, der einen Rückflufskühler trägt. Durch seine obere Mündung werden 25—30 ccm Wasser gegossen, und hierauf wird er 2—3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit, die am Ende der Operation schwach rot gefärbt sein soll, wird nach und nach konzentrierte Salzsäure durch den Kühler gegossen und nach beendeter Gasentwickelung so lange weiter erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint. Man spült nun den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure mit siedender Chlorbariumlösung.

Auch läfst sich der Schwefel vieler Substanzen so oxydieren, dafs man sie in Eisessig löst, und in kleinen Mengen Permanganat zugiebt, bis die Oxydation quantitativ geworden ist.

Veraschen organisierter Stoffe.

Das Veraschen der geringen Menge von Salzen mit anorganischer feuerbeständiger Base, wie sie zur quantitativen Analyse dieser Salze nötig ist, läfst sich meist ohne viele Mühe im Platin- oder Porzellantiegel erreichen, und finden wir die nötigen Angaben hierzu bei der Besprechung dieser Salze Seite 457—487. Etwas anders liegt schon die Veraschung explosiver Salze. Man wird die Heftigkeit der Reaktion durch Vermischen mit Sand zu mäfsigen, oder sie vor dem Veraschen in nichtexplosive Verbindungen überzuführen versuchen, indem man sie nach dem Wägen vor dem Glühen mit einer starken Mineralsäure oder Bromwasser u. s. w. im Tiegel abraucht. Fischer[2] zersetzte z. B. das explosive diazoäthansulfosaure Kalium durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und konnte hernach den Rückstand wie gewöhnlich glühen.

Eine weit schwierigere Aufgabe ist die Bestimmung des Aschengehaltes organischer salzhaltiger Gemische. Fest steht, dafs man in vielen Fällen durch einfaches Glühen in einer offenen Schale ihren Kohlenstoff nicht vollkommen verbrennen und somit auf diesem Wege keine weifse Asche erzielen kann. Die schmelzenden Alkalisalze umhüllen einzelne Kohleteilchen und schützen sie dadurch vor der Verbrennung. Ebenso ist es nicht zu empfehlen, den verkohlten Stoff mit Ammoniumnitrat (Gorup Besanez), mit Hilfe von Sauerstoff oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter (Stahel) zu verbrennen, denn diese Hilfsmittel bringen anderweitige Gefahren (Spritzen) oder Unbequem-

[1] *B.* 21. 2914. — [2] *Ann.* 199. 303.

lichkeiten (die bedeutende Quantität Soda und Salpeter) mit sich, wenn man einigermafsen grofse Mengen einzuäschern hat. Für eine genaue Bestimmung des Aschengehaltes ist eine Verbrennung mit Salpeter allein ebenfalls unbrauchbar. Durch Glühen, und besonders starkes Glühen, erhält man bei derartigen Zusätzen auch Verluste an Asche, denn Chloralkalien verflüchtigen sich dabei. Überdies erreicht man öfters selbst durch starkes und langes Glühen, so empfiehlt GRAANBOOM[1] 6 Stunden, kein völliges Weifsbrennen.

Wir lassen hier jetzt zuerst RITTHAUSENS[2] Spezialmethode zur Aschebestimmung in Einweifsstoffen folgen. Während die Kleberproteinstoffe sich auf gewöhnliche Weise veraschen lassen, ist das nämlich bei Pflanzencasein und ähnlichen Stoffen nicht möglich, weil bei ihrem Veraschen die mit anorganischen Bestandteilen umschmolzenen letzten Reste des Kohlenstoffs nicht verbrennen. Nachdem sich der Zusatz von Kupferoxyd und Eisenoxyd sehr wenig brauchbar erwiesen hatte, zumal es sehr schwer ist, den reduzierten Teil der Oxyde wieder zu oxydieren, erzielte er befriedigende Resultate bei Anwendung von phosphorsaurem Calcium, welches leicht völlig rein dargestellt und wasserfrei geglüht werden kann. Mit einer gewogenen Menge des frisch ausgeglühten Calciumsalzes wird ein bekanntes Gewicht des fein gepulverten Caseins im Platintiegel innig gemischt und danach längere Zeit erst sehr gelinde bis zur vollständigen Verkohlung der organischen Substanz erhitzt, alsdann bei mäfsiger Hitze geglüht, zuletzt mit lose aufgelegtem Deckel, bis die letzte Spur von Kohle verbrannt und der Rückstand völlig weifs ist. Dieses läfst sich bei einiger Übung leicht entscheiden. Die Gewichtszunahme des Rückstandes von phosphorsaurem Calcium ergiebt die Menge der Phosphorsäure und der sonstigen Aschenbestandteile, da bei der Verbrennung weder Kohlensäure zurückbleibt, noch auch Phosphorsäure sich verflüchtigt, sondern letztere vollständig zurückgehalten wird. Man kann das phosphorsaure Calcium leicht völlig rein und frei von Kohlensäure erhalten, und dieselbe Menge läfst sich zu einer Reihe von Bestimmungen verwenden. Das Calciumphosphat wird vor jeder Bestimmung frisch ausgeglüht, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, dann rasch gewogen, die fein gepulverte Substanz aufgeschüttet, ihr Gewicht bestimmt, und das Ganze mit einem Platinstäbchen gut gemischt. Die leicht vor sich gehende Verbrennung erfordert wenig Aufsicht.

BEMMELEN[3] hat dann eine ausführliche Methode angegeben, die recht umständlich und trotzdem nicht sehr zuverlässig ist. Die sehr schwierige Aufgabe des Veraschens organisierter Stoffe ist jedoch nunmehr unter Berücksichtigung der zahlreichen hierauf bezüglichen Vorschläge in der neuesten Zeit von WISLICENUS[4] ihrer wohl fast endgültigen Lösung zugeführt worden. Er greift dabei auf den Vorschlag von WACKENRODER,[5] die Substanz unter Zugabe von Calciumacetat einzuäschern, zurück. Essigsaures Calcium ist dem salpetersauren Calcium vorzuziehen, weil dessen Verwendung leicht Verpuffung und Materialverlust veranlafst. Die Lösung des essigsauren Calciums mufs natürlich völlig frei

---

[1] *Dissertation.* Amsterdam 1881.
[2] *Die Eiweifsstoffe der Getreidearten u. s. w.* Bonn 1872. Seite 239.
[3] *Z.* 7. 505. — [4] *Z. A.* 40. 441. — [5] *Ar.* 2. 53. 9.

von Magnesia sein. SCHUTTLEWORTH[1] fällt deshalb aus einer Lösung von Marmor in Salzsäure zuerst das Eisen mit Chlorkalklauge, und dann durch Kochen mit Oxalsäure körniges Calciumoxalat, welches gut gewaschen, getrocknet und in der Muffel geglüht wird. Darauf löst man den Kalk in kochender verdünnter Essigsäure und bestimmt nach Herstellung eines bestimmten Volumens den Kalkgehalt analytisch. Durch Verdünnen bringt man die Lösung auf einen Gehalt von ca. 0,2 g CaO in je 20 ccm. Dieser Zusatz bietet den grofsen Vorteil, dafs hernach die Asche völlig durch Salzsäure aufschliefsbar ist, und dafs die Austreibung flüchtiger Metalloide durch Kieselsäure oder durch Kohlereduktion vermieden wird. Dieses letztere wird sicher erreicht, wenn erstens von vornherein basisches Material im Überschufs vorhanden ist, also mit der Calciumacetatlösung gleichzeitig analysenreines Kalkwasser bezw. Kalkmilch zugegeben wird, obgleich in einiger Zeit Absättigung mit Kohlensäure eintritt, und zweitens die Trockensubstanz vor dem Schwelen wirklich gleichmäfsig durcktränkt ist.

So vorbereitet verläuft die erste Phase der Veraschung, die Verkohlung rasch, gleichmäfsig und völlig verlustlos. Die zweite Phase, die Verbrennung der Kohle, bietet weit unangenehmere Schwierigkeiten, nämlich die völlige Beseitigung der Kohle und die Vermeidung jeder Verflüchtigung von Aschenbestandteilen bei Rotglut. Die vollkommene Verbrennung gelingt bei Pflanzensubstanz nicht leicht. Man kann in scheinbar gut durchgebrannter Asche unter dem Mikroskop häufig noch Kohlepartikeln erkennen, auch wenn man das Sintern durch vorsichtiges Erhitzen vermieden hat. Mit dem Zusatz der vorangehend genannten Oxydationsmittel hat auch WISLICENUS keinen Erfolg erzielt, wohl aber mit dem von ihm zuerst für diesen Zweck verwendeten Wasserstoffsuperoxyd.

Es ist jetzt in vorzüglicher Reinheit im Handel. Zur Kontrollierung derselben zersetzt man eine Probe mit reinem Platinmohr, wobei die ursprüngliche eigenartige schwach saure Reaktion verschwinden mufs. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Bariumchlorid bekommt man dann eine kaum mehr sichtbare, also bedeutungslose Trübung. Man verwendet es 3 prozentig. Dadurch wird seine lebhafte Zersetzung durch basische Aschenstoffe vermieden. Dieses reinlichste aller Oxydationsmittel reduziert gleichzeitig metalloidische Superoxyde, überladet also die Asche nicht mit Sauerstoff, wirkt vielmehr im günstigsten Sinne ausgleichend. Man verfährt am besten so, dafs man nach möglichst weitgehender Verbrennung der Kohle, die immer noch Spuren von Kohle enthaltende Asche mit etwas 3 prozentiger Lösung durchfeuchtet, ein wenig damit quellen läfst, von neuem etwas von der Lösung zugiebt und auf dem Sandbade langsam eintrocknet. Bei dem nun folgenden direkten vorsichtigen Erhitzen verglimmen die letzten Aschenteilchen schnell und gefahrlos, eventuell nach einer Wiederholung. Die Asche befindet sich jetzt in einem gleichmäfsigen aufgelockerten Zustande. Vom Wasserstoffsuperoxyd geht hierbei nur wenig wirkungslos verloren. Es dringt beim Aufquellen bis zur eingeschlossenen Kohle, und der Sauerstoff scheint bis zum Verglimmen in lockerer Bindung in der Asche zu bleiben.

Der bedeutungsvolle Fehler, dafs beim Veraschen Verflüchtigen und Austreiben einzelner Bestandteile durch andere eintritt, kann auch nach

[1] *Journal für Landwirtschaft* 47. 183.

Wislicenus nur durch eine geeignete Apparatur vermieden werden. Die älteren Apparate, sowie auch der neuerdings im deutschen Reichspatent 105053 beschriebene nebst seinen Verbesserungen durch Tucker[1] entsprachen noch nicht allen seinen Anforderungen, so brauchbar sie auch sind. Es handelte sich ihm allerdings auch um Bestimmung von Fluor in Pflanzenaschen, eine Aufgabe, die nach ihm eine der schwierigsten der exakten quantitativen Analyse ist. Während die genannten Apparate ganz aus Platin herzustellen sind, beschränkt sich seine Konstruktion auf Veraschungsdeckel für gewöhnliche Platinschalen und Platintiegel, letztere für verlustfreie Aufschlufsschmelzen.

Der obere Durchmesser der Platinschale soll 7 cm betragen. Den Deckel hierzu liefert Heraeus in Hanau, er wiegt nur wenig über 26 g. Den eigentlichen Veraschungsapparat sehen wir in Figur 129 in seiner wahren Gröfse dar

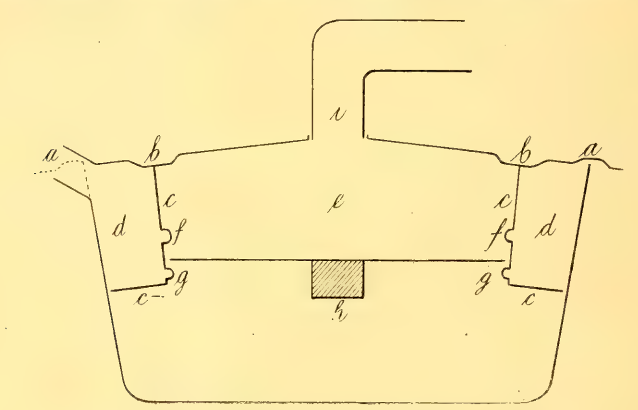


Fig. 129. Platinapparat für exaktes Veraschen.

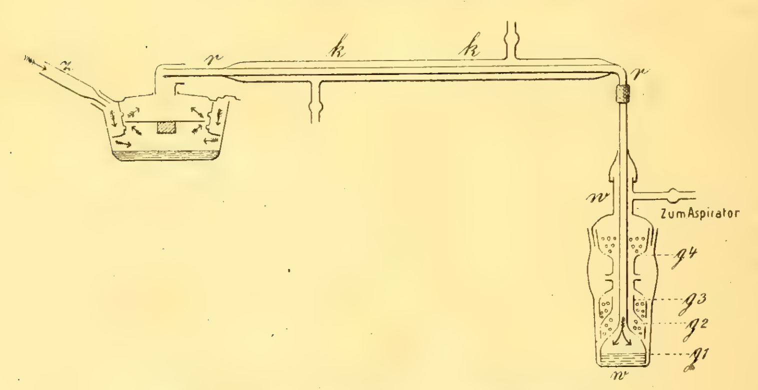


Fig. 130. Gesamtapparat für exaktes Veraschen.

gestellt und seine Anwendungsweise ersehen wir aus Figur 130. Der Deckel ist durch leichte Wölbung und zwei kreisförmige Rillen *a* und *b*, welche noch weitere

[1] *B.* 32. 2564.

Zwecke haben, versteift. Die äufsere Rille *a* versteift den Rand und bildet das Lager für den Schalenrand. Die zweite *b* nach unten gewölbt, trägt den Zylinder *c* mit horizontal umgelegtem Rand, welcher nahezu an die Schalenwand anschliefst und dadurch den ringförmigen Raum *d* bildet, in welchem die zuströmende Luft verteilt und vorgewärmt wird. Infolge dieser Anordnung strömt sie von der Peripherie aus ruhig und gleichmäfsig auf das Material, wirbelt also die Asche nicht fort. Dem Ausgangsschnabel der Schale entspricht eine Auswölbung im Deckel, und ist dadurch eine Öffnung gegeben, um der eingesogenen Luft Sauerstoff beimischen zu können.

Der Zylinder *c* ist locker durch ein Blech abgeschlossen. Dieses kann am Blechgriff *h* leicht durch eine Drehung eingesetzt und zur Reinigung herausgenommen werden. In dem dadurch gebildeten Raume *e* setzen sich mitgerissene Aschepartikel wieder ab. Die Verbrennungsgase entweichen durch das Röhrchen *i*, in welches ein Saugrohr aus Jenenser Glas dicht passend eingeschoben wird, wozu das Ende ganz leicht konisch ausgezogen ist. Dieses Glasrohr trägt einen kleinen Kühler *k* und stellt die Verbindung mit dem Waschgefäfs *w* und durch dieses mit dem Saugapparat her. Das mit Glasperlen versehene Waschgefäfs eignet sich für die schnellziehenden Gasströme, zerlegt sie auf das Beste und hält zerstäubte Flüssigkeitsteilchen vollständig zurück. Man beschickt es zu einem Drittel mit Kalkmilch oder anderen basischen bezw. Karbonatlösungen. Es wird in ein Gestell eingespannt, während man den Kühler beweglich läfst, um, an diesem anfassend, von Zeit zu Zeit den Deckel zum Beobachten und Umrühren der Asche von der Schale abzuheben. Zum Wenden der Asche kann man durch den Schnabel der Schale einen nach der Schalenwand gebogenen Platindraht einlegen.

Die Verwendung der Lösung des essigsauren Calciums bei der Bereitung der Asche gestaltet sich folgender Art. Z. B. werden 5—6 g gemahlenes Haferstroh[1] in der vorher gewogenen Platinschale mit 20 ccm der Lösung von essigsaurem Calcium und genug destilliertem Wasser, um die ganze Masse gleichmäfsig zu befeuchten, gemischt und darauf in einem Wasserbade oder auch auf andere Weise bis zum Trockenwerden des Inhalts erhitzt, wonach die Schale stärker erhitzt wird, bis das Material in Asche verwandelt ist. Die Spuren von Kohle, Kohlensäure und der Gehalt an CaO der hinzugefügten 20 ccm essigsaure Calciumlösung werden hernach von der so erhaltenen Rohasche abgezogen, damit man das Gewicht der kohlefreien oder Reinasche erhält.

Die Quantität der Calciumacetatlösung, welche für ein bestimmtes Gewicht irgend einer Substanz nötig ist, wird durch Versuche festgestellt. Ein Überschufs schadet nichts. Z. B. fanden TOLLENS und SCHUTTLEWORTH, dafs 20 ccm bei 3,1227 g Kleeheu nicht genügend waren, infolgedessen wurden bei der nächsten Probe von 3,8588 g 40 ccm zugesetzt, und diese erwiesen sich als ausreichend, um Schmelzen der Asche zu verhindern. Die Menge des nötigen Calciumoxyds scheint hauptsächlich von der relativen in der Asche enthaltenen Menge Kieselsäure und Alkali abzuhängen.

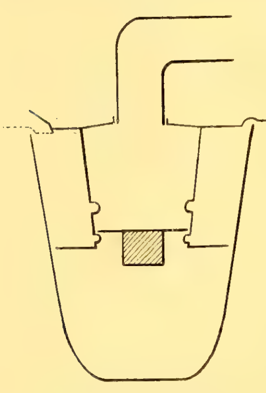
Unter Dunkelrotglut wird im folgenden verstanden, dafs der ganze Boden der Schale, in der die Asche hergestellt wird, auf diese Weise erhitzt wird.

Bei der Anwendung des Apparates verfährt man im allgemeinen am

[1] *Journal für Landwirtschaft* 47. 183 (1899).

besten so, daſs man die Schale ohne und mit Deckel wägt, in der Schale die Trockenbestimmung (nach den Angaben von WISLICENUS mit 20—30 g) vornimmt, die Trockensubstanz mit einem gleichteiligen Gemisch aus Calciumacetatlösung nach SCHUTTLEWORTH und reinster Kalkmilch, die man sich aus verglühtem Calciumoxalat bereitet, gut durchtränkt und auf einem mäſsig heiſsen Sandbad oder Wasserbad eingetrocknet. Dann verkohlt man die Substanz zunächst noch in offener Schale mit fächelnder Flamme nicht zu schnell. Hierauf wird sie, wie das auch im erwähnten Patent empfohlen ist, in den Ausschnitt einer Asbestplatte gehängt und mit dem an Kühler und Waschgefäſs montierten Deckel versehen, der leicht abhebbar bleiben soll. Durch das zu einem Drittel gefüllte Waschgefäſs saugt man nunmehr einen mäſsig schnellen Luftstrom.

Unter öfterem Lüften des Deckels, Beobachten und Umwenden der Substanz wird bei höchstens dunkler Rotglut möglichst weit verascht. Ganz zum Schluſs wird einige Minuten lang eventuell mehrmals reiner Sauerstoff der Luft beigemengt. Wird die Asche so nicht absolut kohlefrei, dann giebt man etwas reines Ammoniumnitrat zu, oder wendet die beschriebene Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd vielleicht wiederholt an. Das Verglimmen der jedesmal eingetrockneten Masse läſst man wieder im geschlossenen Apparate vor sich gehen.


Fig. 131. Platintiegel mit Deckel für exaktes Veraschen.

Nunmehr giebt man den Inhalt des Waschgefäſses in die Schale, löst den Deckel vom Kühler, legt ersteren verkehrt auf die Schale und spült ihn mit wenig Wasser durch. Dabei kommt dieser Manipulation seine trichterartige Form zu statten. Der äuſsere Rand ist natürlich rein geblieben, und so jeder Verlust vermieden. Zur Kontrole wägt man ihn nach dem Trocknen. Figur 131 stellt den Veraschungs- und Schmelzapparat für einen Platintiegel in natürlicher Gröſse dar.

TOLLENS[1] zieht aus seinen ebenfalls sehr ausführlichen Arbeiten über das Veraschen folgende Schlüsse:

1. Bei der Veraschung organischer Substanzen kann bei zu starker Hitze Sinterung oder Schmelzung der Asche vorkommen.
2. Gesinterte und geschmolzene Aschen werden durch Salzsäure nicht immer völlig aufgeschlossen. Folglich können solche Aschen zu hohe und schwankende Prozente an Kieselsäure geben.
3. Rohe Kieselsäure, die in üblicher Weise aus gesinterter oder geschmolzener Asche gewonnen wird, kann Basen in chemischer Verbindung, wahrscheinlich als Doppelsilikate, enthalten.
4. Calciumacetatlösung verhindert, wenn sie dem zu veraschenden Material hinzugefügt wird, Sinterung oder Schmelzung, selbst wenn das Material bei starker Hitze eingeäschert wird. Der beim Glühen entstehende Kalk erleichtert und beschleunigt die Veraschung, weil er die Masse schwerer schmelzbar macht.

---

[1] *Journal für Landwirtschaft* 47. 199.

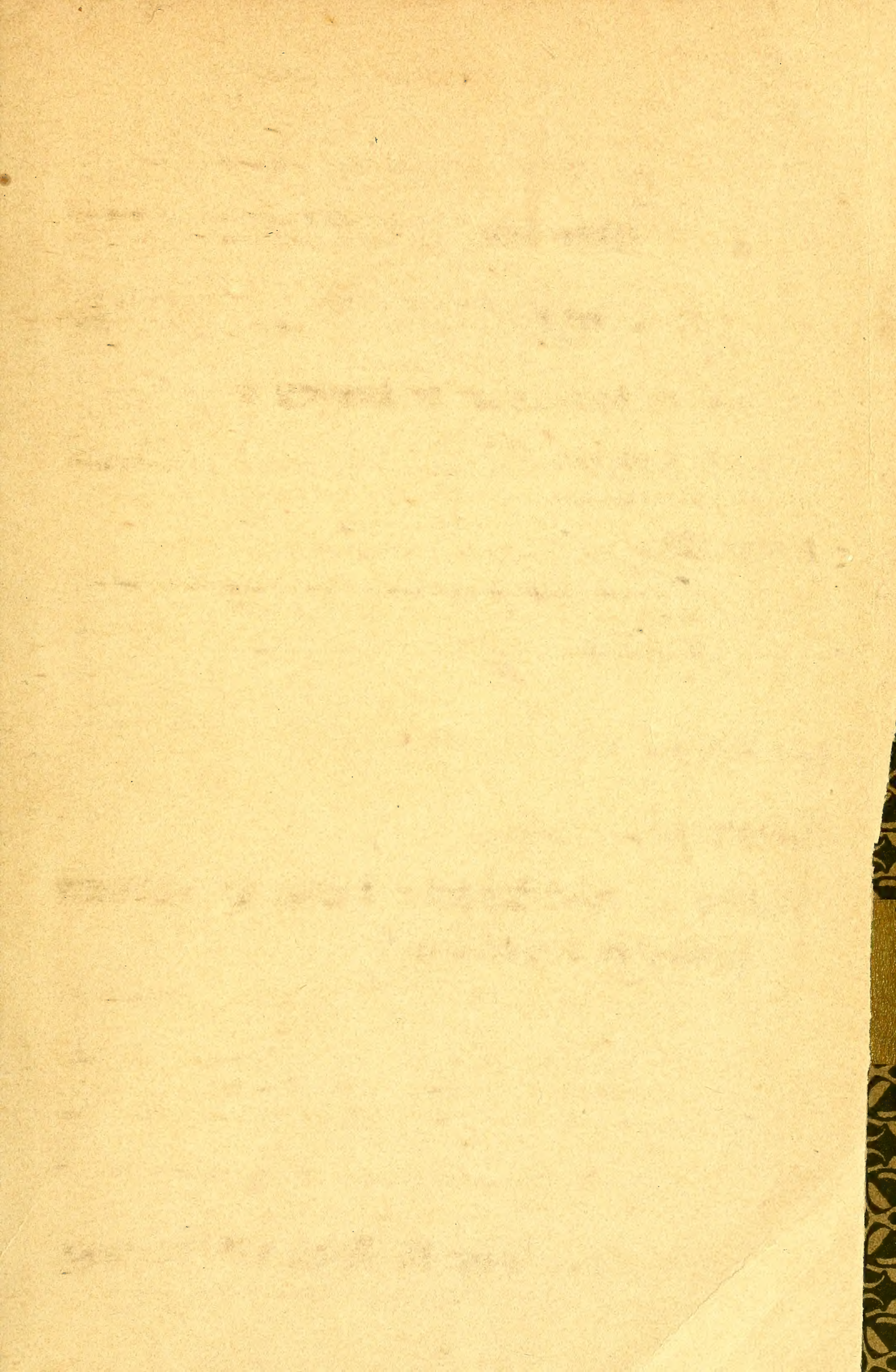
5. Bei der gewöhnlichen Methode der Aschenbestimmung verflüchtigen sich mehr oder weniger die Chloride.
6. Die bei der gewöhnlichen Methode der Veraschung nötige Zeit ist unnötig lang und ermüdend. Bei Benutzung der besprochenen Apparate und unter Zusatz von Calciumacetatlösung kann dagegen eine Substanz in weniger als 4 Stunden ohne Schmelzung und Verflüchtigung verascht werden.

Nun zum Schlufs noch eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des Eisens in Aschen, wie sie namentlich bei Nahrungsmittelanalysen häufig auszuführen ist. Die Bestimmung des Eisengehalts in Pflanzen- und Tieraschen ist nämlich wegen der kleinen Mengen, um die es sich handelt, eine, wenn man sich nach den für die Eisenbestimmung allgemein üblichen Methoden richtet, sehr zeitraubende Arbeit. Es sind deshalb eine ganze Anzahl von Sondermethoden vorgeschlagen worden. Doch hat RIPPER[1] gezeigt, dafs sie meist recht unverlässig sind. So fand er in 100 ccm Apfelwein nach drei solchen Methoden 0,0124 %, 0,0168 % und 0,0270 % Fe_2O_3, während die genaue gewichtsanalytische sowie seine sogleich zu beschreibende Methode übereinstimmend 0,0206 % Fe_2O_3 ergaben. Sie ist von ihm ausführlich begründet, und besteht darin, dafs die vollständig weifs gebrannte Asche in dem Veraschungsgefäfs mit konzentrieter Salzsäure in der Wärme in Lösung gebracht, und in eine kleine Porzellanschale mit wenig Wasser übergespült wird. Zu dieser Lösung werden 3—4 ccm salpetersäurefreies Wasserstoffsuperoxyd gesetzt, worauf auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wird. Die erhaltene Krystallmasse, welche alles Eisen als Eisenchlorid enthält, wird mit 0,3 ccm Salzsäure von ca. 33 % durchtränkt und in ein ca. 150 ccm fassendes Becherglas übergespült. Mehr als 20 ccm dürfen hierzu nicht gebraucht werden. In diese Lösung werden 1—5 g festes Jodkalium eingebracht, das Bechergläschen wird mit einem Uhrglase bedeckt, und auf einer Asbestplatte 5—10 Minuten auf 60° erwärmt. Innerhalb dieser Zeit ist, wie er gezeigt hat, alles Eisenchlorid reduziert. Das ausgeschiedene Jod wird nach Zusatz von Stärkekleister und 100 ccm kaltem destilliertem Wasser mit $\frac{n}{100}$ unterschwefligsaurem Natrium gemessen. Zeiterfordernis 2 Stunden.

[1] *Ch. Z.* 1894. 134.

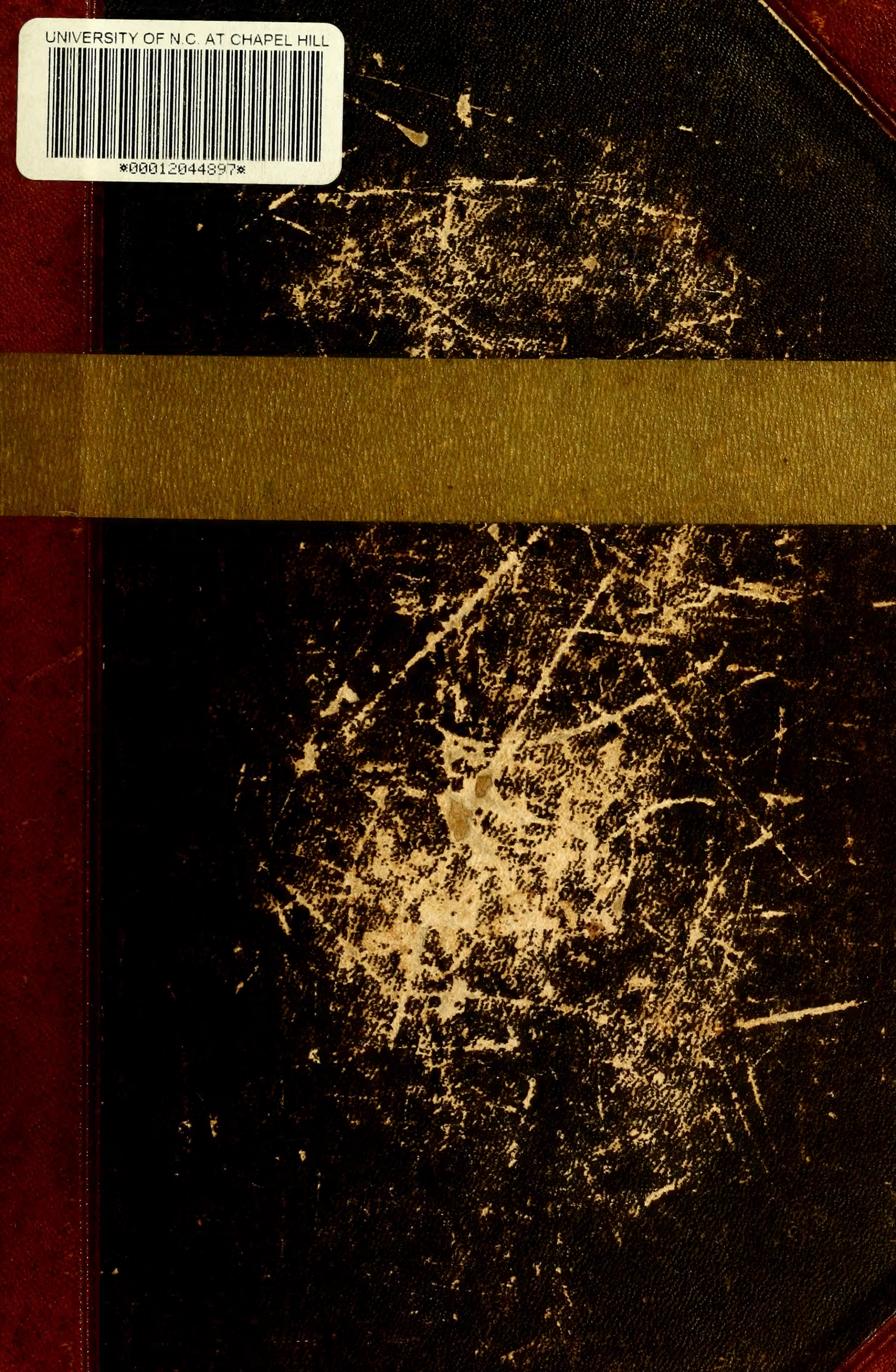
Register.

Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.








UNIVERSITY OF N.C. AT CHAPEL HILL
00012044897